

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Инженерная школа природных ресурсов  
Направление 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика»  
Отделение химической инженерии

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
<b>Гидроочистка дизельной фракции с предварительным окислительным обессериванием</b>

УДК 665.753.4:665.658.2.094.522.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Баклашкина Ксения Андреевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделам «Объект и методы исследования», «Результаты исследования»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Инженер	Кривцова К.Б.	-		

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Рыжакина Т.Г.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД ШБИП	Немцова О.А.	-		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП 18.03.02)

### *Планируемые результаты обучения*

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые математические, естественнонаучные, социально-экономические и специальные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,14,16,17,18), Критерий 5 АИОР (п.1.1)
P2	Применять знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-4,5,9,15 ОК-7), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.	Требования ФГОС (ПК-4,5,8,11 ОК-2,4), Критерий 5 АИОР (пп.1.2)
P4	Проектировать и использовать энерго- и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС (ПК-8,11,23,24), Критерий 5 АИОР (п.1.3)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС (ПК-1,4,5,19-22, ОК-7,10), Критерий 5 АИОР (п.1.4)
P6	Осваивать и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-6,7,10,12,13,14,17 ОК-3,4,8), Критерий 5 АИОР (п.1.5)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности..	Требования ФГОС (ОК-1,2,6-10), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6,7,8), Критерий 5 АИОР (2.6)
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-11) , Критерий 5 АИОР (п.2.2)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4,5,12) , Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3)

Министерство образования и науки Российской Федерации

федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Инженерная школа природных ресурсов

Направление 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика»

Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

\_\_\_\_\_ Юрьев Е.М.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

<b>бакалаврской работы</b>
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
<b>2К4А</b>	<b>Баклашкина Ксения Андреевна</b>

Тема работы:

<b>Гидроочистка дизельной фракции с предварительным окислительным обессериванием</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1489/с от 08.03.2018 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:

**29 мая 2018 г.**

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

**Исходные данные к работе**

*(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*

- 1) Образцы дизельной фракции с разным содержанием серы.
- 2) Образцы катализатора гидроочистки.
- 3) Реагенты и вспомогательные материалы для окислительного обессеривания: и последующей адсорбционной осушки: раствор перекиси водорода, раствор муравьиной кислоты и т.д.
- 4) Реагенты и вспомогательные материалы для процесса каталитической гидроочистки: водородсодержащий газ и т.д.
- 5) Вспомогательные материалы для исследования группового состава дизельной фракции (на содержание насыщенных, моно-, би- и полициклических углеводородов).

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Введение.</li> <li>2) Краткий экономический обзор производства дизельного топлива.</li> <li>3) Дизельная фракция: фракционный и групповой составы.</li> <li>4) Гетероатомные соединения, входящие в состав дизельной фракции: содержание, негативное и позитивное влияния на свойства топлива.</li> <li>5) Способы обессеривания дизельной фракции.</li> <li>6) Окислительное обессеривание: назначение, физико-химические основы, механизм, применяемые реагенты.</li> <li>7) Каталитическая гидроочистка: назначение, физико-химические основы, механизм, применяемые реагенты.</li> <li>8) Цели и задачи работы.</li> <li>9) Характеристика образцов дизельной фракции (свежих и обессеренных), подлежащих исследованию: плотность, содержание серы и фракционный состав.</li> <li>10) Характеристика применяемых методов исследований и методик эксперимента.</li> <li>11) Ход проведения окислительного обессеривания образцов дизельной фракции (условия эксперимента, конструкция установки).</li> <li>12) Характеристика используемой каталитической установки (в т.ч. технологическая схема). Характеристика используемого катализатора. Ход проведения гидроочистки образцов дизельной фракции.</li> <li>13) Групповой состав образцов дизельной фракции.</li> <li>14) Результаты исследований и их обсуждение.</li> <li>15) Технологическая схема процесса окислительного обессеривания (предполагаемая).</li> <li>16) Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение».</li> <li>17) Раздел «Социальная ответственность».</li> <li>18) Заключение (выводы).</li> </ol>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Производство дизельного топлива в России и в мире (в виде таблицы).</li> <li>2) Требования к дизельным топливам (в виде таблицы).</li> <li>3) Характеристика образцов дизельной фракции (в виде таблицы).</li> <li>4) Конструкция каталитической установки (в виде изображения/рисунка).</li> <li>5) Результаты исследований, сравнение составов дизельных фракций: исходных и подвергнутых каталитическим превращениям (в виде таблицы).</li> <li>6) Технологическая схема процесса окислительного обессеривания (предполагаемая) (в виде изображения/рисунка), материальный баланс (в виде таблицы).</li> </ol>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p><b>«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</b></p>	<p>Рыжакина Т.Г., к.э.н., доцент отделения социально-гуманитарных наук ШБИП</p>
<p><b>«Социальная ответственность»</b></p>	<p>Немцова О.А., ассистент отделения общетехнических дисциплин ШБИП</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>—</p>	

<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	<p><b>19 апреля 2018 г.</b></p>
--	---------------------------------

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов

Направление 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика»

Уровень образования — бакалавриат

Отделение химической инженерии

Период выполнения — весенний семестр 2017/2018 учебного года

Форма представления работы:

<b>бакалаврской работы</b>
----------------------------

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	29 мая 2018 г.
--	----------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
27.04.2018 г.	Введение. Краткий экономический обзор производства дизельного топлива.	10
03.05.2018 г.	Литературный обзор: гетероатомные соединения, входящие в состав дизельной фракции; способы обессеривания дизельной фракции: окислительное обессеривание: каталитическая гидроочистка	20
18.05.2018 г.	Цели и задачи работы. Характеристика образцов дизельной фракции, групповой состав. Характеристика используемой каталитической установки и используемого катализатора. Характеристика применяемых методов исследований и методик эксперимента.	20
25.05.2018 г.	Проведение окислительного обессеривания. Результаты исследований и их обсуждение. Технологическая схема процесса окислительного обессеривания (предполагаемая).	20
25.05.2018 г.	Проведение гидроочистки. Результаты исследований и их обсуждение.	20
28.05.2018 г.	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность». Заключение (выводы).	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Баклашкина Ксения Андреевна		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2К4А	Баклашкиной Ксении Андреевны

<b>Институт</b>	<b>ИШПР</b>	<b>Отделение</b>	<b>Химической инженерии</b>
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	ЭиРТ в ХТ,НХ и БТ

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. Стоимость ресурсонаучного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Проведение оценки экономической эффективности исследования внедрения окислительного обессеривания перед процессом гидроочистки

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Расчёт денежного потока
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2К4А	Баклашкина Ксения Андреевна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа		ФИО	
2К4А		Баклашкиной Ксении Андреевны	
Институт	ИШПР	Кафедра	ХТТиХК
Уровень образования	бакалавриат	Направление/специальность	ЭиРСП в ХТ,НХ и БТ

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p><b>Объект исследования</b> – дизельное топливо</p> <p><b>Рабочая зона</b> – научно-исследовательская лаборатория</p> <p><b>Область применения</b> - нефтехимия</p>
--	---

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><b>1. Производственная безопасность</b></p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты;</li> <li>– (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).</li> </ul> <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– механические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</li> <li>– пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</li> </ul>	<p><b>1.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.</b></p> <p>1. вредные вещества (сероводород, бензол, оксид азота, диоксид азота, диоксид серы, оксид углерода, гексан, перекись водорода, муравьиная кислота и др.). ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны</p> <p>2. Отклонение показателей микроклимата в помещении. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»</p> <p>3. Повышение уровня шума. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемические требования к физическим факторам на рабочем месте».</p> <p>4. Повышенный уровень вибрации. СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий»</p> <p>5. Недостаточная освещенность рабочей зоны</p> <p><b>1.2. Выявление опасных факторов в научно-исследовательской лаборатории (при разработке и эксплуатации научного исследования).</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-термическая опасность (оборудования с повышенной и пониженной температурой).</li> <li>- взрывоопасность оборудования, работающего под давлением от 2,5 до 6 МПа. ГОСТ 12.0.003-74 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».</li> <li>-поражение электрическим током. Правила устройства электроустановок/ Минэнерго России. Издание 7.</li> <li>- пожароопасность ( наличие легковоспламеняющихся углеводородных</li> </ul>
---	---

	газов). СНиП 2.01.02-85* «Противопожарные нормы».
<b>2. Экологическая безопасность:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– защита селитебной зоны</li> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>– разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</li> </ul>	<p><b>Основные вредные вещества выбрасываемые в атмосферу:</b></p> <p>Для организованных выбросов газов в атмосферу имеются аварийные сбросы газов на факел.</p> <p><b>Основные вредные вещества выбрасываемые в литосферу:</b></p> <p>К отходам производства на установке относятся: отработанные катализаторы - алюмокобальтмолибденовый, ГО-70, ГКД-205.</p> <p>Разработаны решения по обеспечению экологической безопасности: нейтрализация и очистка стоков, захоронение и переработка отходов</p>
<b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>– выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>	<p><b>- перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения-</b></p> <p>пожар, взрыв, нарушения герметичности аппаратов, землетрясения, ураган;</p> <p><b>- разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий:</b></p> <p>1. проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения.</p> <p>2. использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла</p> <p>3. в случае стихийных бедствий отключение воды и электричества</p> <p>4. организационная эвакуация работающих;</p>
<b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>- "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014)</p> <p>-организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин ШБИП	Немцова Ольга Александровна			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Баклашкина Ксения Андреевна		



## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 123 с., 12 рисунков, 36 таблицы, 50 источников.

**Ключевые слова:** окислительное обессеривание, каталитическая установка, серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, гидроочистка, дизельное топливо.

Объектом исследования являются три прямогонные дизельные фракции с разным содержанием общей серы.

Цель работы: исследовать изменение общего группового углеводородного состава, группового состава сернистых соединений, степени десульфуризации дизельного топлива в процессе окислительного обессеривания; произвести оценку эффективности совмещения процессов гидроочистки и окислительного обессеривания.

В процессе исследования проводились эксперименты по обессериванию дизельных фракций смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты и в ходе каталитической гидроочистки, определялось общее содержание серы, групповой углеводородный состав, групповой состав серосодержащих групп соединений, элементный анализ для определения содержания общего азота, были рассчитаны эффективные константы скорости, степень десульфуризации дизельного топлива, предложена технологическая схема блока окислительного обессеривания, рассчитан материальный баланс.

Область применения: проектирование объектов нефтеперерабатывающего завода, технико-экономическая оценка объектов получения водорода.

Данная работа показывает, как без облегчения фракционного состава сырья, поступающего на установку в гидроочистки, добиться снижения содержания серы в соответствии с экологическими требованиями в дизельном топливе, вводя дополнительный блок негидрогенизационного обессеривания.

В будущем планируется написание математической модели процесса окислительного обессеривания и гидроочистки, а также внедрение данной технологической схемы и программного обеспечения на нефтеперерабатывающие заводы.

## Оглавление

Введение .....	15
1. Фракция дизельного топлива: фракционный и групповой составы.....	16
1.1 Фракционный состав.....	16
1.2 Групповой состав.....	19
2. Гетероатомные соединения, входящие в состав дизельной фракции.....	22
3. Способы обессеривания дизельной фракции.....	25
3.1 Каталитическая гидроочистка: назначение, физико-химические основы, механизм, применяемые реагенты.....	25
3.2 Окислительное обессеривание.....	32
4. Объект и методы исследования.....	36
4.1 Характеристика объекта исследования.....	38
4.2 Характеристика катализатора процесса гидроочистки.....	39
4.3 Описание технологической схемы каталитической установки для исследования процессов в условиях повышенных давлений .....	40
4.4 Характеристика применяемых методик эксперимента.....	44
4.4.1 Окислительное обессеривание.....	44
4.4.2 Каталитическая гидроочистка.....	45
5. Результаты исследования.....	48
5.1 Окислительное обессеривание.....	48
5.2 Групповой состав серосодержащих соединений.....	50
5.3 Эффективные константы скорости для сернистых групп соединений.....	52
5.4 Содержание общего азота в процессе окислительного обессеривания.....	55
5.5 Содержание серы после проведения окислительного обессеривания , гидроочистки и при совмещении процессов.....	55

5.6 Групповой углеводородный состав.....	56
6 Технологическая схема процесса окислительного обессеривания (предполагаемая).....	59
7 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	62
Введение.....	62
7.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	64
7.2 Анализ конкурентных технических решений.....	64
7.3 SWOT-анализ.....	66
7.4. Планирование научно-исследовательской работы.....	71
7.4.1. Структура работ в рамках научного исследования .....	71
7.5 Бюджет научно-технического исследования .....	80
7.5.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	80
7.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ .....	83
7.5.3 Расчет затрат на электроэнергию.....	83
7.5.4 Расчет заработной платы исполнителям темы.....	84
7.5.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления). ..	86
7.5.6 Накладные расходы .....	86
7.5.7 Формирование бюджета затрат научно исследовательского проекта.....	87
7.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования ...	88
7.6.1. Оценка сравнительной эффективности исследования .....	88
8. Социальная ответственность .....	92
Введение.....	92
8.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования .....	93
8.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу.....	93

8.2 Отклонение показателей микроклимата в помещении.....	96
8.3 Повышенный уровень шума.....	97
8.4 Повышенный уровень вибраций .....	98
8.5 Недостаточная освещенность рабочей зоны.....	99
8.6 Выявление опасных факторов в научно-исследовательской лаборатории (при разработке и эксплуатации научного исследования)....	100
8.6.1 Пожарная безопасность.....	100
8.6.2 Термическая опасность.....	102
8.6.3 Электробезопасность.....	103
8.6.4 Требования к обеспечению взрывобезопасности технологических процессов.....	105
8.4. Экологическая безопасность.....	106
8.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	110
8.6. Правовые вопросы обеспечения безопасности.....	111
Заключение .....	115
Список публикаций.....	117
Список литературы.....	119

## Введение

**Актуальность.** Основным процессом, позволяющим в достаточной мере удалить серу из нефтепродуктов, является процесс каталитической гидроочистки. В целом, процесс обессеривания нефтепродуктов представлен гидрогенизационными (гидроочистка, риформинг и др.) и негидрогенизационными технологиями (экстракция, алкилирование, электрохимическое обессеривание, окислительное обессеривание и др.). Основываясь на опыте российских нефтеперерабатывающих заводов можно смело сказать о необходимости использования сырья с более «легким» фракционным составом для производства дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm. Эта необходимость в первую очередь связана со сложностью гидрирования сераорганических соединений, содержащихся в нефтяных фракциях с температурой кипения выше 340 °С. Низкая глубина гидрирования пространственно-затрудненных сераорганических соединений также исключает возможность использования в качестве сырья гидроочистки легкого газойля с установки каталитического крекинга. Вовлечение легкого газойля с установки каталитического крекинга снижает цетановое число и повышает содержание полициклических ароматических углеводородов товарного дизельного топлива.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать выводы о возможности производства дизельного топлива в соответствии с требованиями современных европейских экологических стандартов на отечественных нефтеперерабатывающих заводах, после реконструкции действующих на данный момент установок гидроочистки дизельного топлива. Реконструкция установки может включать:

- 1) Замена катализатора на современный высокоэффективный катализатор;
- 2) Установку дополнительного реактора проведения гидроочистки;
- 3) Увеличение концентрации водорода в ВСГ;

Также возникает необходимость использования дизельной фракции с более легким фракционным составом сырья и исключения легких газойлей с установки каталитического крекинга и других дизельных фракций вторичного происхождения, используемых в качестве сырья для установки гидроочистки.

В случае если невозможно прекратить использование дизельных фракций вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку гидроочистки, то рекомендуем использовать перед процессом гидроочистки негидрогенизационные технологии, которые помогут снизить содержание серы и облегчат работу целевой установки.

В течение семи последних лет рынок дизельного топлива в Российской Федерации интенсивно развивается (табл. 1). Отечественные нефтеперерабатывающие заводы осваивают новые прогрессивные иностранные технологии [3]. При этом важным моментом остается их адаптация к условиям нашей страны, в том числе климатическим. В 2017 г. ожидался ввод в эксплуатацию и завершение реконструкции восьми технологических установок на НПЗ России, что позволит увеличить глубину переработки нефти до 80,9 % и повысить производство автобензина и дизельного топлива на 1,8 и 3,3 % соответственно [1].

Таблица 1 – Производство, экспорт и розничная цена на дизельное топливо  
[1, 2]

Показатели	Факт			Оценка	Прогноз			
	2014	2015	2016		2018	2019	2020	2021
Производство ДТ, млн т	77,3	76,0	76,3	78,8	81,0	84,9	86,2	86,2
Экспорт ДТ, млн т	47,7	47,8	46,8	49,2	51,3	55,1	56,3	56,1
Розничная цена на ДТ, руб/л	33,5	34,7	35,6	38,5	39,8	40,7	42,0	43,2

Существует большое количество работ, которые описывают различные негидрогенизационные методы глубокого обессеривания углеводородного

топлива. Частично они нашли свое отражение в обзорных статьях, опубликованных до 2012 года [4–6].

Одним из таких методов является окислительное обессеривание. Данный метод позволяет добиться значительной экономии путем замены дорогого водорода на более дешевые и доступные реагенты [7–13]. Важно отметить, что при проведении окислительного обессеривания за один проход, продолжительность которого составляет 4 часа, извлечение серы достигает 85,6 %. Далее подготовленное сырье отправляется на установку гидроочистки, целевой реакцией которой является процесс десульфуризации, в значительно меньшей степени протекает процесс деароматизации. Основной расход ВСГ идет именно на целевую реакцию, поэтому, чем меньше в сырье содержится серы, тем меньше ВСГ понадобится для протекания целевой реакции и, соответственно, меньше затраты на ВСГ. Также плюсом является то, что окислительное обессеривание протекает при атмосферном давлении, в связи с этим стоимость проведения данного процесса невелика.

Большинство работ, которые посвящены изучению окислительного обессеривания, выполнялись при температуре 20-24°C и атмосферном давлении [9, 13] на модельных смесях, которые имитируют состав дизельного топлива. Эти работы недостаточно полно описывают выход целевого продукта и изменение группового углеводородного состава исследуемых образцов. В связи с этим исследование изменения состава дизельного топлива в результате проведения данного процесса и исследование изменения группового состава сырья является актуальным вопросом.

Мы предлагаем совмещать процесс гидроочистки с предварительным процессом окислительного обессеривания для того, чтобы увеличить глубину десульфуризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.



### **Цель** данной работы:

- 1) исследовать изменение общего группового состава, группового состава сернистых соединений, степени десульфуризации дизельного топлива в процессе окислительного обессеривания;
- 2) произвести оценку эффективности совмещения процессов гидроочистки и окислительного обессеривания.

### **Задачи** исследования:

1. Провести процесс окислительного обессеривания дизельных фракций, выбранных в качестве объекта исследования.
2. Выбрать время проведения процесса окислительного обессеривания дизельных фракций.
3. Провести процесс каталитической гидроочистки.
4. Выполнить жидкостно-адсорбционную хроматографию для определения группового углеводородного состава для исходных образцов, образцов после окислительного обессеривания, гидроочистки и образцов после совмещения этих процессов.
5. Рассчитать эффективные константы скоростей.
6. Составить технологическую схему и рассчитать материальный баланс блока окислительного обессеривания.

### **Методы** исследования.

Анализ общего содержания серы осуществлен при помощи спектрофотометра СПЕКТРОСКАН-S, групповой состав дизельной фракции определялся колоночной хроматографией, групповой состав сернистых групп дизельной фракции ГЖХ (детектор ПФД), содержание азота элементным анализатором Vario EL Cube.

# **1 Фракция дизельного топлива: фракционный и групповой составы**

## **1.1 Фракционный состав**

Одними из основных показателей качества дизельного топлива является фракционный состав и цетановое число. Фракционный состав влияет на расход дизельного топлива, легкость пуска двигателя внутреннего сгорания, износ трущихся деталей, нагарообразование и закоксовывание форсунок. Для быстроходных дизелей требуется дизельное топливо более легкого фракционного состава, чем для тихоходных.

В лабораторных условиях фракционный состав дизельного топлива определяют перегонкой топлива на стандартной аппаратуре. При определении фракционного состава наиболее значимыми точками являются значения температуры выкипания 10, 50, 90 и 96% топлива. Пусковые свойства характеризуют наличие легких фракций топлива и определяются температурой выкипания 10% топлива. Температура начала кипения ( $t_{н.к.}$ ) - это температура, отмеченная в момент падения первой капли конденсата во время перегонки в стандартных условиях. Температура выкипания 10% топлива не должна быть выше 140-160°C для обеспечения нормального запуска холодного двигателя. Средняя испаряемость определяется температурой выкипания 50% дизельного топлива (250-280°C) и определяет рабочие фракции топлива, которые обеспечивают прогрев, приемистость и устойчивость работы двигателя, а также плавность перехода с одного режима на другой. Температура выкипания 90% (для летних топлив 320-340°C) и 96% (для летних топлив 340-360°C) топлива характеризует полноту испарения топлива в двигателе. Если температуры выкипания 90% топлива высоки, то оставшиеся фракции не успевают испаряться и остаются в жидкой фазе в виде капель и пленки, которые, стекая по стенкам цилиндра двигателя

внутреннего сгорания, приводят к повышенному нагарообразованию, разжижению масла и форсированному износу.

## 1.2 Групповой состав

Жидкие нефтепродукты состоят из двух основных элементов - С и Н.

По соотношению С и Н углеводороды подразделяют на группы:

- А) Насыщенные углеводороды;
- Б) Нафтеновые углеводороды;
- В) Ароматические углеводороды.

В дизельном топливе максимальное число атомов углерода в молекуле достигает 30, в тяжелых дизельных топливах встречается до 70.

Групповой состав показывает процентное содержание в нефтепродукте углеводородов различных групп, которые определяют его эксплуатационные свойства.

Таблица 1.1 - Групповой углеводородный состав дизельных топлив и их компонентов [14]

Нефть	Температура отбора, °С	Содержание углеводородов, %		
		ароматических	нафтеновых	парафиновых
Сураханская отборная	220-360	19	20	61
Сураханская масляная	200-350	37	45	18
Калинская верхнего отдела	210-360	28	34	38
Калинская нижнего отдела	210-350	30	31	39
Кара-чухурская верхнего отдела	210-350	25	15	60
Кара-чухурская нижнего отдела	210-360	32	17	61
Балаханская масляная	200-350	21	40	39
Балаханская тяжелая	210-340	35	53	12
Бузовеннская	220-350	20	59	20
Зыренская	220-360	19	27	54
Гоусанская	170-360	20	32	48

Групповой углеводородный состав для различных образцов дизельных топлив значительно отличается (табл.1.1). Можно заметить, что содержание насыщенных углеводородов варьируется от 12 до 61 % масс., ароматических 19-37 % масс., нафтеновых 15-59 % масс.

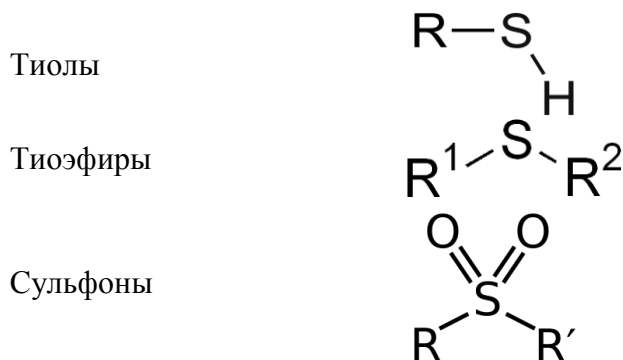
## 2. Гетероатомные соединения, входящие в состав дизельной фракции

Гетероатомные соединения, входящие в состав дизельной фракции, представлены гомологическими рядами серосодержащих, азотсодержащих и кислородсодержащих соединений. Количество и соотношение их зависит от возраста и происхождения нефти, из которой получили дизельное топливо.

Гетероатомные серосодержащие соединения присутствуют во всех нефтях и нефтепродуктах. В основном, они представлены соединениями, имеющими циклическую структуру, и, в значительно меньшей степени, представлены соединениями алициклического характера.

Сернистые соединения – это самая распространенная группа гетероатомных соединений в нефтях и нефтепродуктах. В прямогонном дизельном топливе содержание серы общей колеблется в пределах от 0,005 % масс. до 2,0 % масс. Наиболее значимые из них тиофены, бензтиофены и дибензтиофены, потому что эти соединения отрицательно сказываются на эксплуатационных характеристиках топлива. С увеличением содержания серы общей возрастает количество производных тиофена в дизельном топливе (табл. 2.1).

В состав дизельного топлива входят как неорганические (сероводород, сульфиды, дисульфиды), так и органические соединения серы: тиолы, тиоэфиры и тиофены. Из них основную долю составляют тиофены. Также существуют смешанные серо- и кислородсодержащие соединения - сульфоны и сульфоксиды.



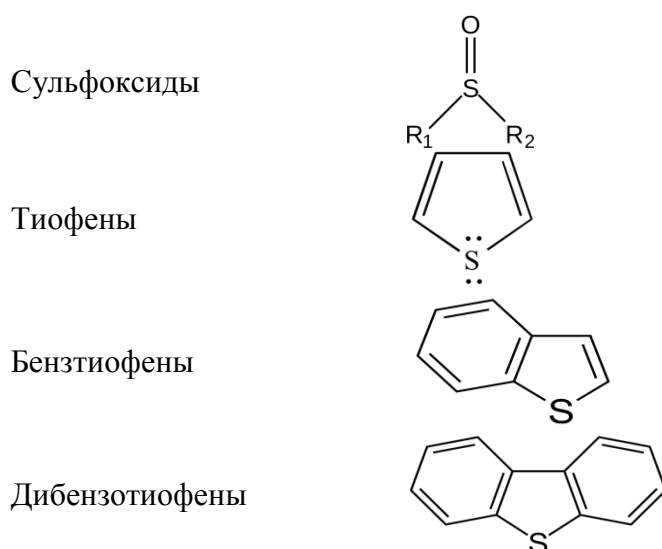


Таблица 2.1 – Состав (% масс.) сернистых соединений в гидроочищенных фракциях дизельных топлив [15]

Соединения	Дизельное топливо ( $W_S = 0,7$ % масс.)	Дизельное топливо ( $W_S = 2,0$ % масс.)
Меркаптаны	1,0	2,0
Алкилсульфиды	12,5	8,0
Тиоцикланы	30,0	27,0
Производные тиофена	56,5	63,0

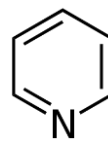
Сероводород и меркаптаны обладают высокой коррозионной активностью, поэтому их присутствие в товарном дизельном топливе недопустимо. Если содержание серы в дизельном топливе высокое, то это значительно снижает экологические параметры выхлопа, а также приводит к образованию кислот в системе смазки, которые провоцируют окисление моторного масла. При этом происходит снижение смазывающих, противоизносных, противозадирных и моющих свойств масла и образованию нагара в камере сгорания.

Сера оказывает существенное влияние на усиление смазывающих свойств, что приводит к ускоренному износу деталей топливного насоса высокого давления и топливных форсунок.

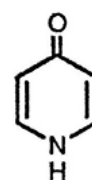
Помимо серосодержащих соединений в состав дизельного топлива входят азотсодержащие соединения. Установлено, что в нефтях азотистые соединения подразделяются на основные, слабоосновные и нейтральные,

основными представителями которых являются производные пиридина, пиридона и карбазола [16].

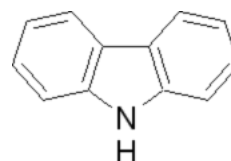
Пиридин



Пиридон



Карбазол



Исследования, которые связаны с изучением распределения и состава азотсодержащих компонентов, выполнены, преимущественно, за рубежом. Следует отметить, что основные публикации связаны с изучением нейтральных азотистых соединений [17-21]. Информация об основных соединениях ограничена. Информация о составе, количественном содержании, структурных особенностях и закономерностях распределения соединений со слабоосновной функцией практически отсутствует.

### 3 Способы обессеривания дизельной фракции

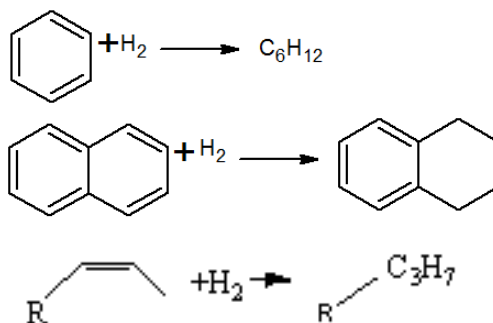
Основные способы сероочистки нефтепродуктов от серосодержащих соединений можно разделить на две основные группы: 1) способы, которые основаны на каталитической гидрогенизации; 2) Некаталитические способы удаления серосодержащих соединений из сырья.

#### 3.1 Каталитическая гидроочистка: назначение, физико-химические основы, механизм, применяемые реагенты

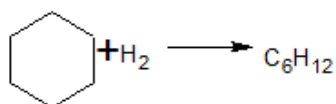
Промышленный метод гидрообессеривания основан на разрушении сернистых соединений в среде водорода, на катализаторах с образованием сероводорода. Этот метод применяется для всех нефтепродуктов. Условия проведения процесса и катализаторы, которые используются при гидроочистке, напрямую зависят от состава серосодержащих соединений и их количества в нефтепродуктах. Данный процесс проводят при температурах 300-450 °С и давлении 1-7 МПа. В качестве катализаторов используют окислы или сульфиды кобальта, молибдена, никеля, железа на окиси алюминия и др.

В сравнении с другими гидрогенизационными методами обессеривания процесс гидроочистки осуществляют в мягких условиях, поэтому превращение затрагивает, в основном, неуглеводородные компоненты.

При проведении процесса гидроочистки протекают следующие реакции гидрирования углеводородов:

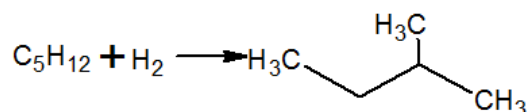






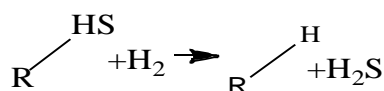
При 350-450 °С при относительно низком парциальном давлении водорода наблюдается почти полное гидрирование непредельных углеводородов. Значительного гидрирования соединений с бензольным кольцом при использовании алюмокобальтмолибденового катализатора не происходит.

Возможно протекание гидроизомеризации алканов:

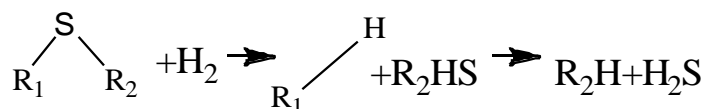


Все соединения, содержащие серу, подвергаются гидрогенолизу до сероводорода и соответствующих углеводородов.

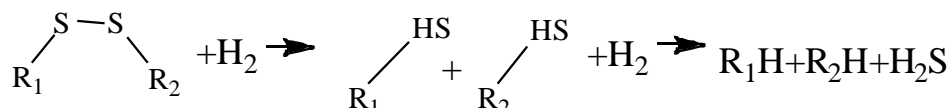
Меркаптаны при гидрировании меркаптанов разрушаются по связи С - S:



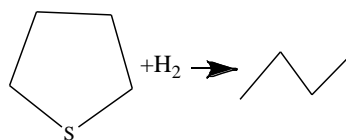
Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов:



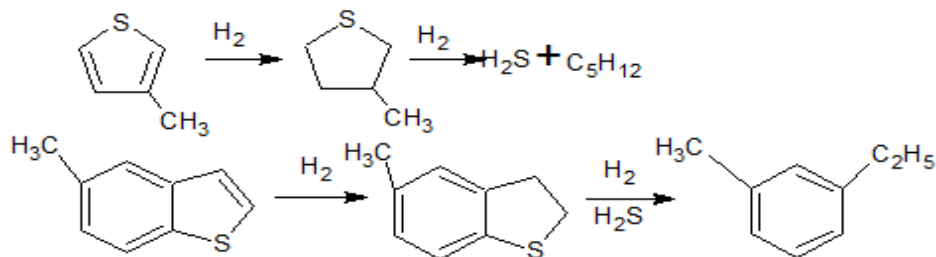
Дисульфиды легко подвергаются гидрированию и, аналогично сульфидам, процесс протекает через стадию образования меркаптанов с последующим выделением сероводорода и соответствующих алканов:



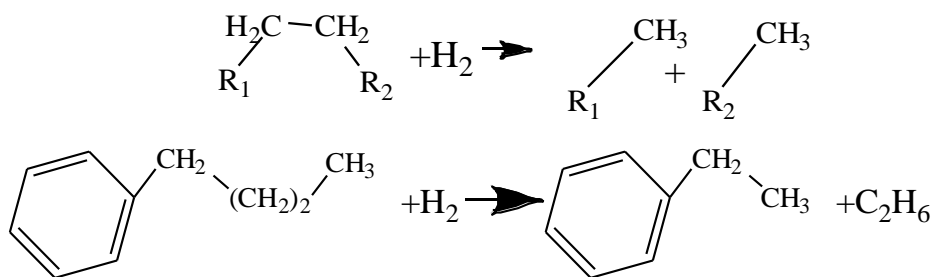
В циклических сульфидах, например тиофане, первоначально происходит раскрытие цикла, затем отщепление сероводорода и происходит образование соответствующего углеводорода:



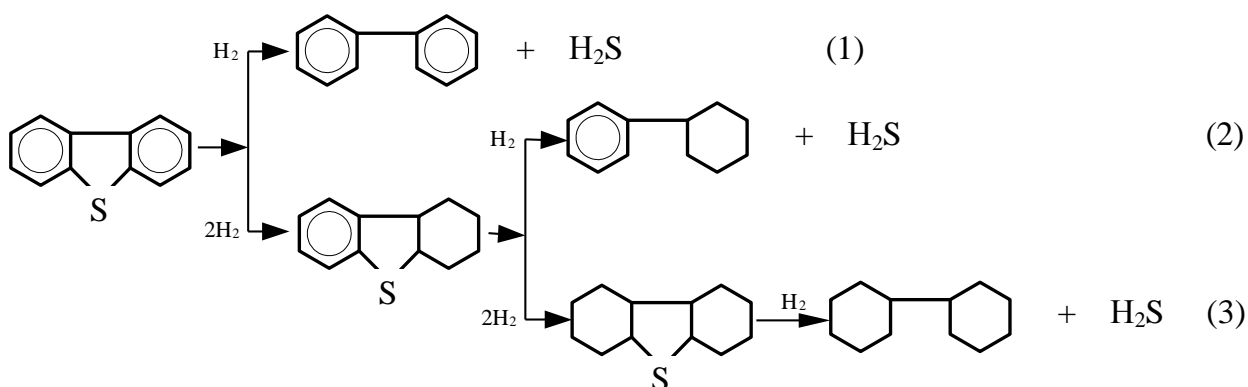
Бензотиофен и тиофен в первую очередь гидрируются до производных тетрагидротиофена, которые затем превращаются в соответствующие алканы и алкилпроизводные ароматических углеводородов:



Увеличить скорость превращения тиофена до бутана и сероводорода можно, повысив общее давление или молярное соотношение водорода к сырью. Если содержится большое количество серосодержащих соединений в исходном сырье, тепловыделение может быть достаточно велико. Также могут протекать деструктуризации соединений в ходе реакции крекинга углеводородов с образованием углеводородов меньшей молекулярной массой:

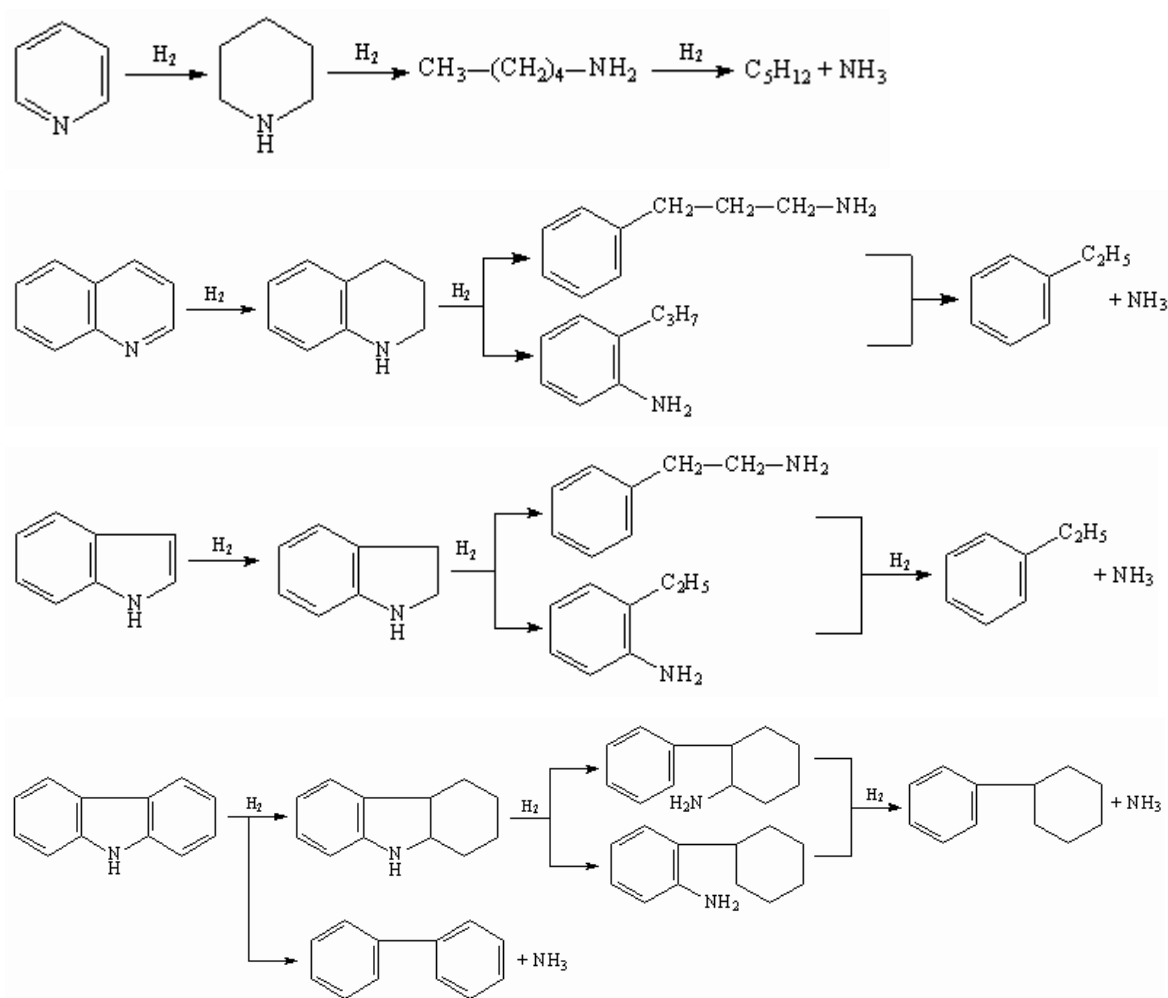


Гидрогенолиз дибензотиофена происходит по следующей схеме:



Реакции гидрогенолиза направлены также на снижение количества азотистых соединений в сырье. Процесс деазотирования протекает аналогично процессу удаления серы. Соединения азота сосредоточены в высококипящих фракциях и представлены основными и нейтральными азотистыми соединениями. Наличие азотсодержащих соединений тормозит процесс десульфуризации. Для их конверсии необходимо использовать более жесткие условия и специальные катализаторы. Ниже приведены основные превращения азотистых соединений в процессе каталитической гидроочистки:

В качестве примера можно рассмотреть реакции разложения для пиридина, хинолина, индола и карбазола:



Принято считать, что в любой установке гидрообессеривания параллельно протекает процесс деазотирования углеводородного сырья.

Процесс функционирования технологической схемы кратко можно описать следующим образом (рис. 3.1).

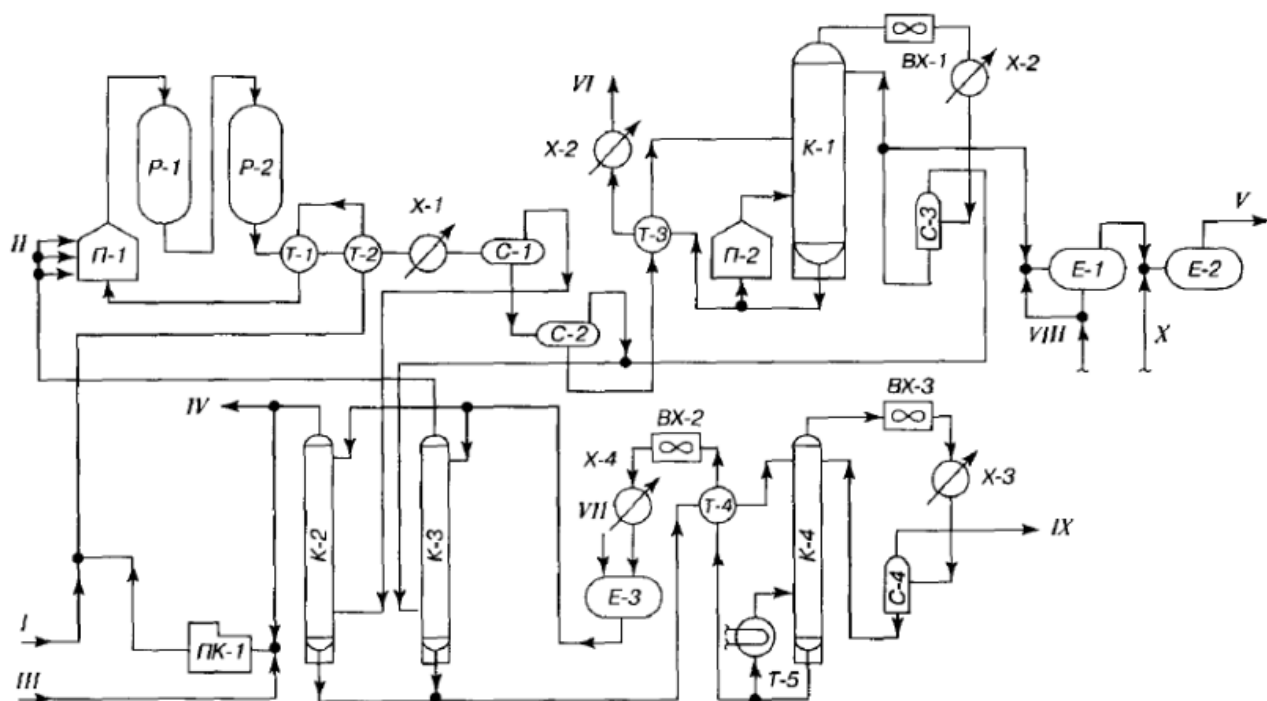


Рисунок 3.1 - Технологическая схема установки гидроочистки дизельной фракции [22]

I – сырье; II – углеводородный газ; III – свежий ВСГ; IV – отдуваемый ВСГ; V – бензин; VI – гидроочищенное топливо; VII – моноэтаноламин; VIII – щелочь; IX –  $H_2S$ ; X –  $H_2O$ .

Типичная технологическая схема установки гидроочистки изображена на рисунке 3.1. Сырье, представленное фракцией 180-360 °С, смешивается с водородсодержащим газом (ВСГ). Далее смесь дизельной фракции с ВСГ проходит через сырьевой теплообменник T-1 и печь П-1, а затем подается в реакторы P-1 и P-2. В этих реакторах протекают реакции разложения гетероциклических соединений и гидрирования непредельных углеводородов. Образовавшиеся продукты реакции через сырьевые теплообменники и холодильник X-1 поступают в сепаратор высокого давления C-1. Циркулирующий ВСГ отделяется и направляется на очистку от  $H_2S$ . Далее ВСГ возвращается в систему компрессором ПК-1. Для

поддержания заданной концентрации  $H_2$  часть циркулирующего газа отводят в заводскую топливную сеть. Гидрогенизат из сепаратора С-1 направляется в сепаратор низкого давления С-2, в котором выделяется растворенный углеводородный газ. Из сепаратора С-2 гидрогенизат поступает в колонну стабилизации К-1, с верха которой уходят пары бензина-отгона и газ. Сконденсировавшийся в конденсаторе-холодильнике ВХ-1 и охладившийся в холодильнике Х-2 бензин-отгон отделяется в сепараторе С-3 от газа и подается на очистку от  $H_2S$ .

Газ стабилизации, который выделился в сепараторе С-3, используется как топливо для собственных печей установки. Стабильное дизельное топливо выводится с установки с низа колонны К-1 через теплообменник Т-3.

Материальный баланс установки гидроочистки для различного топлива представлен в табл. 3.1.

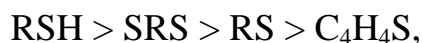
Таблица 3.1 - Материальный баланс установок гидроочистки для различного топлива [23]

Вид топлива, поступающего на ГО	Бензин	Керосин	Дизельное топливо	Вакуумный дистиллят
Взято, % масс.				
сырье	100,00	100,00	100,00	100,00
Водород 100% на реакцию	0,15	0,25	0,40	0,65
Всего	100,15	100,25	100,40	100,65
Получено, % масс.				
Гидроочищенное топливо	99,00	97,90	96,90	86,75
Дизельная фракция	-	-	-	9,2
отгон	-	1,10	1,3	1,3
УВ газ	0,65	0,65	0,60	1,5
Сероводород	-	0,20	1,2	1,5
Потери	0,5	0,4	0,4	0,4
Всего	100,15	100,25	100,40	100,65
*Общий расход с учетом потерь на растворение				

После процесса каталитического гидрообессеривания остаются устойчивые сероорганические соединения, их количество порядка 0,1 % мас.

серы в дизельной фракции. Такие стабильные соединения серы относятся, в основном, к замещенным алкилдибензотиофенам типа 4,6-диметилдибензотиофена. Исследования [24] показали, что скорость гидрирования таких соединений до дигидротиофеновых производных мала. Эти промежуточные вещества неустойчивы. Они легко участвуют в реакции гидрирования в две стадии в тетрагидро- и гексагидротиофеновые соединения или десульфируются с получением производных бифенила. Для удаления таких соединений требуются жесткие условия. Такие условия могут привести к разложению самого топлива и приводят к снижению его качества [25].

При проведении процесс каталитического гидрообессеривания на нефтеперерабатывающих заводах используют сульфидированные алюмокобальтмолибденовые или алюмоникельмолибденовые катализаторы, которые легко расщепляют RSH (меркаптаны), RS (сульфиды), SRS (дисульфиды),  $C_4H_4S$  (тиофены) и  $C_8H_6S$  (бензотиофены), поэтому моторные дистилляты, содержащие серосодержащие соединения только этих типов, могут быть достаточно глубоко очищены от них, причем тиофены и бензотиофены расщепляются несколько труднее, чем насыщенные сернистые соединения. Скорость гидрирования соединений, содержащих серу уменьшается в ряду:



что соответствует увеличению их стабильности. Значительно труднее подвергаются гидрированию алкилзамещенные дибензотиофены и конденсированные полиядерные сероароматические соединения, превращения которых при гидрообессеривании недостаточно глубоки и пока еще слабо изучены [26].

### 3.2 Окислительное обессеривание

Окисление дизельной фракции используется в процессах удаления серы давно, это связано с легкостью отделения углеводородов от кислородсодержащих продуктов окисления серосодержащих соединений. Использование окислительного обессеривания перспективно из-за отсутствия необходимости использовать в качестве реагента дорогой водород и специальные катализаторы, оборудования, которое способно работать под давлением до 350 атм., а также возможностью практического использования продуктов окисления сернистых соединений, представленными сульфоксидами и сульфонами.

Для того, чтобы понизить содержание серы от 300—500 ppm до требуемого уровня в 10—50 ppm, необходимо удалять из дизельного топлива сероорганические соединения типа бензотиофен и дибензотиофен, а также их алкильные производные [27, 28]. Чем выше температуры кипения тиофена, тем сложнее это соединение извлечь из дизельной фракции в ходе гидроочистки (табл.3.2).

Таблица 3.2 - Группы тиофенов дизельных фракций и пределы их кипения

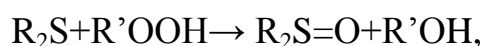
Тиофены	Температуры кипения, °C
Бензотиофен	220
C <sub>1</sub> - бензотиофены	221-260
C <sub>2</sub> - бензотиофены	260-279
C <sub>4</sub> - бензотиофены	279-306
C <sub>4+</sub> - бензотиофены	306-332
Дибензотиофен	333
C <sub>1</sub> -дибензотиофен	335-362
C <sub>2</sub> - дибензотиофен	362-382
4,6-диметилдибензотиофен	366
C <sub>3+</sub> - дибензотиофены	382

Серосодержащие соединения нефтяных дистиллятов окисляют растворами азотной и серной кислот, перекиси водорода, озоном, органическими перекисями, кислородом, что показано в многочисленных

обзорных работах, например в [29]. Для извлечения продуктов окислительного обессеривания из реакционной массы используют окись алюминия или различные марки силикагеля.

Различные исследования показали, что потенциалы сульфидов значительно ниже окислительных потенциалов ароматических углеводородов и тиафена. Поэтому окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов протекает значительно быстрее, чем ароматических углеводородов и производных тиафена. Посредством экстракции избирательными растворителями получают концентрат сульфидов непосредственно в нефтяной фракции.

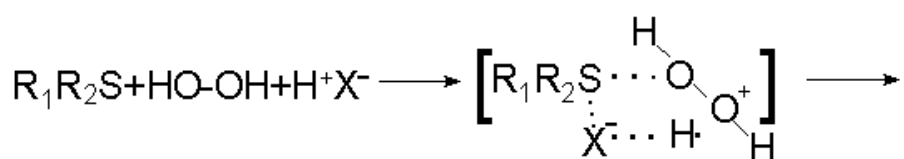
Суммарное уравнение реакции окисления сульфидов органическими кислотами выглядит так:



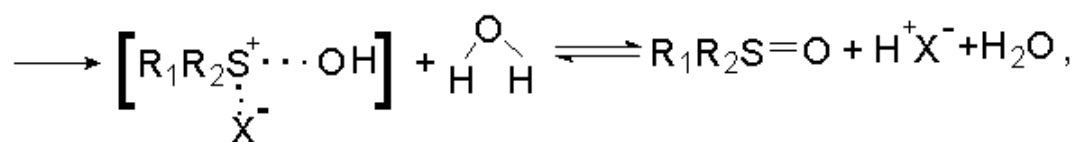
где  $R'OOH$  – окислитель (надкислота, пероксид водорода или гидропероксид).

В процессе окислительного обессеривания участвуют 2 основные группы ароматических соединений: 1 группа - это сернистые соединения, окисление которых проходит по механизму гетеролитического электрофильного замещения; 2 группа соединений - это ароматический ряд углеводородов, окисление которых проходит по механизму электрофильного присоединения.

При протекании процесса окислительного обессеривания серосодержащие соединения в дизельном топливе образуют с окислительной смесью переходные комплексы. Механизм этой реакции сложен и мало изучен. В литературе на основании исследований авторами был предложен следующий механизм [28]:







где  $H^+X^-$  - кислота.

Окисление серосодержащего соединения протекает в тройном комплексе сульфид - окислитель - кислота. Окислитель в этом комплексе сильно поляризован кислотой и серосодержащим соединением. За счет образования связи O-S разрывается связь -O-O- в перекиси водорода и потенциально образуется катион  $(OH)^+$ , который с переносом заряда присоединяется к сере серосодержащего соединения, образуя  $R_1R_2S^+OH$  – частицу, эта частица существует только в виде более или менее устойчивой соли с кислотой.

Разрыв связи -O-O- пероксида в тройном комплексе тем вероятнее, чем устойчивее в данных условиях соль и ROH. При всех прочих равных условиях глубина и скорость окисления будут зависеть от степени диссоциации соли в данной кислоте.

Сульфоксиды, выделившиеся при этом, могут ассоциироваться с окислителем, вызывая торможение реакции. Они лишь тогда не изменяют скорость окисления, когда их связывает удачно выбранная среда.

Преобладание того или иного фактора зависит от условий проведения реакции и от возможных взаимодействий реагирующих и получаемых веществ (как промежуточных, так и конечных) с прочими компонентами системы. Таким образом, этот механизм одинаково хорошо учитывает как влияние сульфида, окислителя и растворителя, так и сульфоксида на процесс окисления и позволяет объяснить многочисленные экспериментальные данные. Однако не исключается и радикальный характер реакции серосодержащих соединений при использовании в качестве окислителей гидропероксидов.

Процесс окислительного обессеривания изучен достаточно полно, но в настоящее время в промышленности не применяется. Мы предполагаем, что

внедрение данного процесса, в качестве предварительной стадии процесса гидроочистки, позволит проводить процесс обессеривания более эффективно и экономически выгоднее.

#### 4 Объект и методы исследования

Для проведения исследований в качестве объектов были выбраны три прямогонные дизельные фракции, значительно различающиеся по количеству общей серы и составу серосодержащих соединений.

Первый образец – дизельная фракция нефти с началом кипения [REDACTED] °С, содержащая 1,730 % масс. общей серы (сульфидной – [REDACTED] масс.). На данном объекте, содержащем большое количество серы, проводились исследования по выбору оптимального времени проведения процесса окислительного обессеривания.

Вторая из выбранных фракций – прямогонная дизельная фракция ([REDACTED] °С) с содержанием общей серы 0,243 % масс. (сульфидной – [REDACTED] масс.). На этой фракции, содержащей относительно небольшое количество общей серы, подтвердили выбор оптимального времени проведения окисления сернистых соединений.

Третий образец – прямогонный дизельный дистиллят нефти ([REDACTED] °С) с содержанием общей серы 0,074 % масс. (сульфидной – [REDACTED] масс.). Эта фракция содержит относительно низкое количество общей серы.

Групповой состав сернистых соединений дизельных фракций представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1-Групповой состав сернистых соединений дизельных фракций

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

Образцы дизельной фракции окислялись смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода с последующей адсорбционной очисткой. При этом полярные соединения достаточно прочно удерживались на поверхности адсорбента. Это позволяет достаточно легко отделить такие соединения от углеводородной части образцов.

Далее проводился процесс гидроочистки для исходных образцов и образцов после процесса окислительного обессеривания.

Затем в образцах после процесса окислительного обессеривания, после процесса гидроочистки и образцах прошедших сероочистку при совмещении этих процессов, было определено содержание общей серы, содержание групп сернистых соединений (ГЖХ) и групповой углеводородный состав (ЖАХ).

Анализы по определению физико-химических характеристик исследуемых образцов выполнены в лаборатории природных энергоносителей Томского политехнического университета. Были определены следующие характеристики топлива:

- плотность по ГОСТ 3900-85;
- содержание серы по ГОСТ Р 51947-2002;
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99.

#### 4.1 Характеристика объекта исследования

Для выполнения исследований в качестве объектов взяты три прямогонные дизельные фракции, которые значительно различаются по содержанию серы и составу сернистых соединений.

Таблица 4.2 – Исходная характеристика дизельного топлива

Наименования показателя	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Плотность (ГОСТ 3900-85) при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	██████	██████	██████
Содержание общей серы (ГОСТ Р 41859-2002), % масс.	██████	██████	██████
Фракционный состав (ГОСТ 2177-99)	██████████	██████████	██████████
		██████	██████
		██████████	██████████
		██████████	██████████
		██████	██████████
		██████	██████
		██████████	██████████
		██████████	██████████

Данные фракции служили объектом для установления кинетических параметров процесса десульфуризации в ходе процесса гидроочистки с предшествующем окислительным обессериванием.

## 4.2 Характеристика катализатора процесса гидроочистки

В качестве катализатора был использован алюмо-никель-молибденовый катализатор ГКД-202 (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 - Алюмо-никель-молибденовый катализатор ГКД-202

Катализатор ГКД-202 изготавливают на Новокуйбышевском заводе катализаторов, он представляет собой оксиды молибдена и никеля, равномерно распределенные на носителе, активном оксиде алюминия. Внешний вид – цилиндрические гранулы белого цвета.

Таблица 4.3 - Характеристика катализатора ГКД-202

Наименование показателя	Значение
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> в пределах	0,55-0,75
Форма гранул	цилиндры
Размер гранул, мм	1,7-3,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	247
Индекс прочности на раскалывание на ноже 0,8 мм, кг/мм, не менее	2,2
Массовая доля влаги (ППП при 650 °С), % не более	3,0
Массовая доля крошки и пыли размером менее 1 мм, % не более	2,5
Обессеривающая активность, % не менее	90

### **4.3 Описание технологической схемы каталитической установки для исследования процессов в условиях повышенных давлений**

Каталитическая установка используется для проведения исследований процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме, при максимальном давлении 90 бар и максимальной температуре 700 °С.

Технологическая схема каталитической установки представлена на рисунке 4.2.

Азот используется в реакторной системе для продувки, разбавления реакционной смеси и проведения теста на герметичность.

Азот подается из баллона и при помощи ручки регулятора давления РПС.1 выставляется необходимое давление, которое контролируется с помощью манометра, установленного в корпусе регулятора и, далее, через вентиль ВЗ.1 азот подается в реакторную систему.

В данной системе водород используется как газовый реагент, который аналогично азоту подается из баллона в систему через вентиль запорный ВЗ.3, регулятор давления РПС.2, вентиль запорный ВЗ.4 и противопоыльный фильтр Ф на регулятор расхода газа РРГ1.

Далее водород, через запорный клапан ВЗ.5, через обратный клапан (ОК) подается в каталитический реактор.

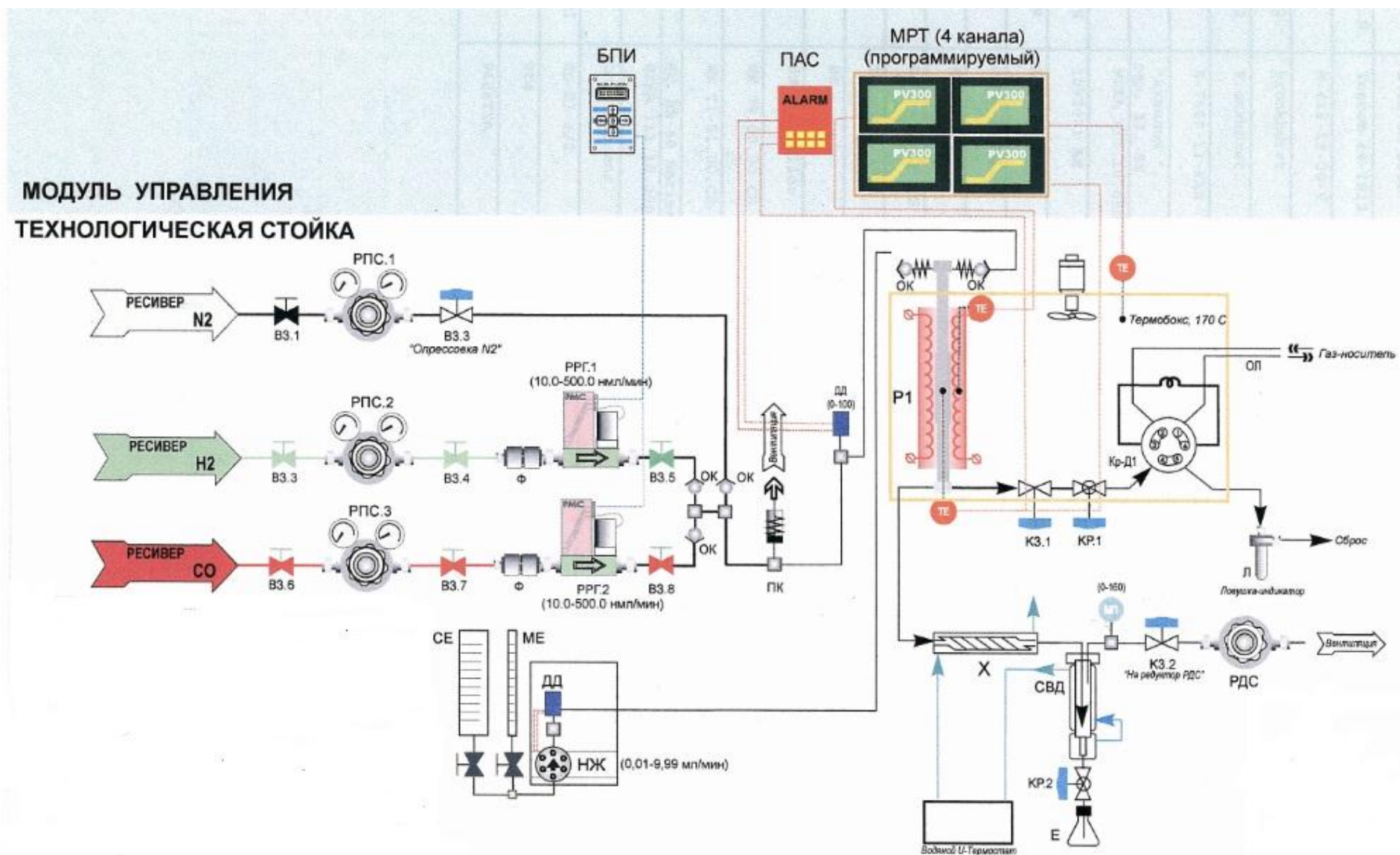


Рисунок 4.2 Технологическая схема каталитической установки для исследования процессов в условиях повышенных давлений



На линии подачи смеси  $H_2$  и  $N_2$  установлены цифровой датчик давления ДД, соединенный с прибором аварийной сигнализации ПАС и пружинный предохранительный клапан ПК. На датчике давления ДД устанавливаются нижний и верхний предел давления, которые должны соответствовать рабочему давлению – 10% от рабочего по нижнему пределу и + 10% по верхнему. При возникновении какой-либо нештатной ситуации на установке по превышению или понижению давления внутренние контакты ДД замыкаются, и устройство ПАС обесточивает питание на установку, регуляторы расхода газа РРГ.1,2 перекрывают подачу газов, тем самым предотвращая аварийную ситуацию. Предохранительный клапан ПК также необходим для предотвращения аварийной ситуации при превышении давления в реакторной системе более чем 100 бар.

Жидкий исходный реагент из сырьевой емкости СЕ и мерной емкости МЕ, которые через шаровые вентили могут подключаться к реакторной системе как индивидуально, так и параллельно подается на жидкостный насос НЖ, работающий без пульсаций. На установке имеются две дозирочные емкости: одна, мерная МЕ (~ 50 мл), для калибровки, проверки работоспособности жидкостного насоса и для проведения кратковременных экспериментов, другая, емкостью СЕ (2000 мл), для дозирования сырья при длительных и круглосуточных испытаниях.

Реакторный блок состоит из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 12 мм, максимальный объем загружаемого катализатора 7,0 см<sup>3</sup>. Обогрев реактора обеспечивает однозонная электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

Блок разделения продуктов состоит из прямооточного холодильника и сепаратора высокого давления.

После разделения продуктов, в сепараторе высокого давления, конденсат сливается через клапан, регулирующий КР.2, в приемник конденсата Е.

Через боковой штуцер выходят газовые продукты из сепаратора высокого давления СВД, клапан запорный К.2, редуктор обратного давления РДС в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля.

Технические характеристики установки представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Технические характеристики установки

Параметр	Ед. измерения	Значение
Максимальное давление	бар	90
Диапазон регулирования расходов по водороду	см <sup>3</sup> /мин	10-500
Диапазон регулирования расходов по жидкости	см <sup>3</sup> /мин	0,01-9,99
Диапазон температур реактора	°С	50-700
Внутренний диаметр реактора	мм	12
Максимальная загрузка образца катализатора	см <sup>3</sup>	7,0
Количество реакционных контуров	-	1
Габаритные размеры термоблока	мм	600*400*350
Диапазон температур в термоблоке	°С	50-170
Напряжение питания	Вт	220



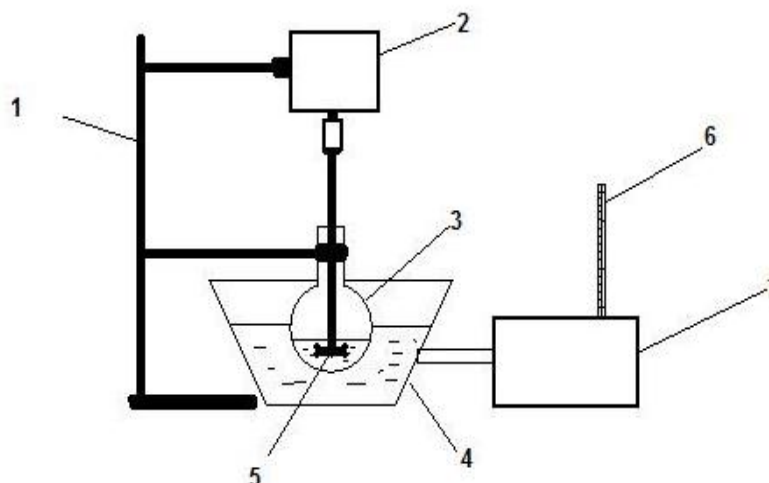


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема термостатируемого реактора  
1 – штатив, 2 – мешалка с регулятором скорости, 3 – реактор, 4 –  
водяная баня, 5 – мешалка, 6 – термометр, 7 – термостат.

Полученные после окисления образцы подвергались адсорбционной очистке. Адсорбция проводилась на стеклянной колонке при комнатной температуре. Адсорбентом служил силикагель марки АСКГ, который предварительно был высушен при 190 °С в течение 6 часов. Колонку набивали “мокрым” способом. Соотношение образец-сорбент составляло 3:1. Остатки образца смывались с силикагеля различными растворителями, а именно: гексан, смесь гексан-бензол (3:1 по объему), бензол, смесь бензол-спирт (1:1 по объему) - которые затем отгонялись на вакуумном испарителе.

#### 4.4.2 Каталитическая гидроочистка

Гидроочистка дизельного топлива проводилась на лабораторной каталитической установке в условиях повышенного давления для исходных дизельных фракций и дизельных фракций, которые подверглись окислительному обессериванию, при условиях, близких к промышленным условиям процесса: объемная скорость потока жидкого сырья ■■■ мл/мин, давление ■■■ МПа, соотношение водород/сырье = ■■■, температура ■■■ °С.

Гидроочистку проводили на катализаторе ГКД-202 ( $m_{\text{kat}} = \blacksquare$  г), размер гранул составляет 0,5-2 мм. Объем реактора равен 10 см<sup>3</sup>.

Перед применением гидроочистки дизельной фракции катализатор подвергали сульфидированию непосредственно в реакторе, применяя для этого прямогонную дизельную фракцию, содержащую  $\blacksquare$  % сульфидной серы. Сульфидирование проводили в следующем порядке:

- 1) Осушка катализатора в потоке азота при температуре  $\blacksquare$  °С;
- 2) Подача  $\text{H}_2$  в реактор и повышение давления до  $\blacksquare$  МПа;
- 3) Смачивание катализатора образцом для сульфидирования;
- 4) Увеличение температуры в реакторе до  $\blacksquare$  °С со скоростью 1°С/мин;
- 5) Сульфидирование при  $\blacksquare$  °С в течении 2 ч (низкотемпературная стадия);
- 6) повышение температуры до  $\blacksquare$  °С;
- 7) Сульфидирование при  $\blacksquare$  °С в течении 2 ч (высокотемпературная стадия).

Сульфидирующую смесь подавали с объемной скоростью  $\blacksquare$  ч<sup>-1</sup> при соотношении  $\text{H}_2/\text{сырьё} = \blacksquare$ .

Дизельную фракцию используют для предварительного смачивания катализатора и более равномерного распределения сульфидирующего агента по слою катализатора. Сульфидированный катализатор не только обладает высокой активностью и меньшей склонностью к коксообразованию, но и обладает вдвое большим сроком межрегенерационного цикла [32].

Сырьё и водород поступали в реактор сверху вниз: дизельную фракцию подавали жидкостным дозировочным насосом; подачу водорода регулировали автоматическим дозатором. Однозонная электрическая печь обеспечивает обогрев реактора, она же позволяет поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью  $\pm 5$  °С. Для измерения температуры в слое катализатора использована контролирующая термопара. Давление в

системе устанавливалось с помощью регулятора давления и контролировалось по показаниям образцового манометра.

Продукты реакции поступали в прямоточный холодильник. После разделения продуктов, в сепараторе высокого давления жидкие продукты реакции собирались на анализ путем слива в приемник. Газообразные продукты через боковой штуцер, клапан запорный КЗ.2, редуктор обратного давления РДС в вытяжную вентиляцию и в атмосферу.

Условия проведения процесса гидроочистки:

- Температура ■■■ °C;
- Давление водорода ■■■ МПа;
- Отношение  $H_2$ :сырьё = ■■■;
- Скорость подачи водорода ■■■ мл/мин;
- Объемная скорость подачи сырья ■■■ мл/мин;
- Масса катализатора ■■■ г;
- Размер частиц катализатора от 0,5 до 2 мм.

После завершения процесса гидроочистки отбирали полученный гидрогенизат для дальнейшего анализа.

## 5 Результаты исследования

### 5.1 Окислительное обессеривание

Для проведения работы были выбраны три дизельных фракции содержащие – 1,730% масс. (образец №1), 0,243% масс. (образец №2) и 0,074% масс. (образец №3) общей серы ( $S_{\text{общ}}$ ).

Для образца №1 окисление в течении получаса с последующей адсорбционной очисткой приводит к удалению до ■% отн. серы (рисунок 5). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса окисления (вплоть до 8 часов) позволяет удалить еще более ■% серы (рис.5.1).

Так как извлечение серы из образца за 4 часа составляет ■%, а за 8 часов – ■%, то, мы считаем, что процесс окислительного обессеривания целесообразнее проводить в течение 4 часов.

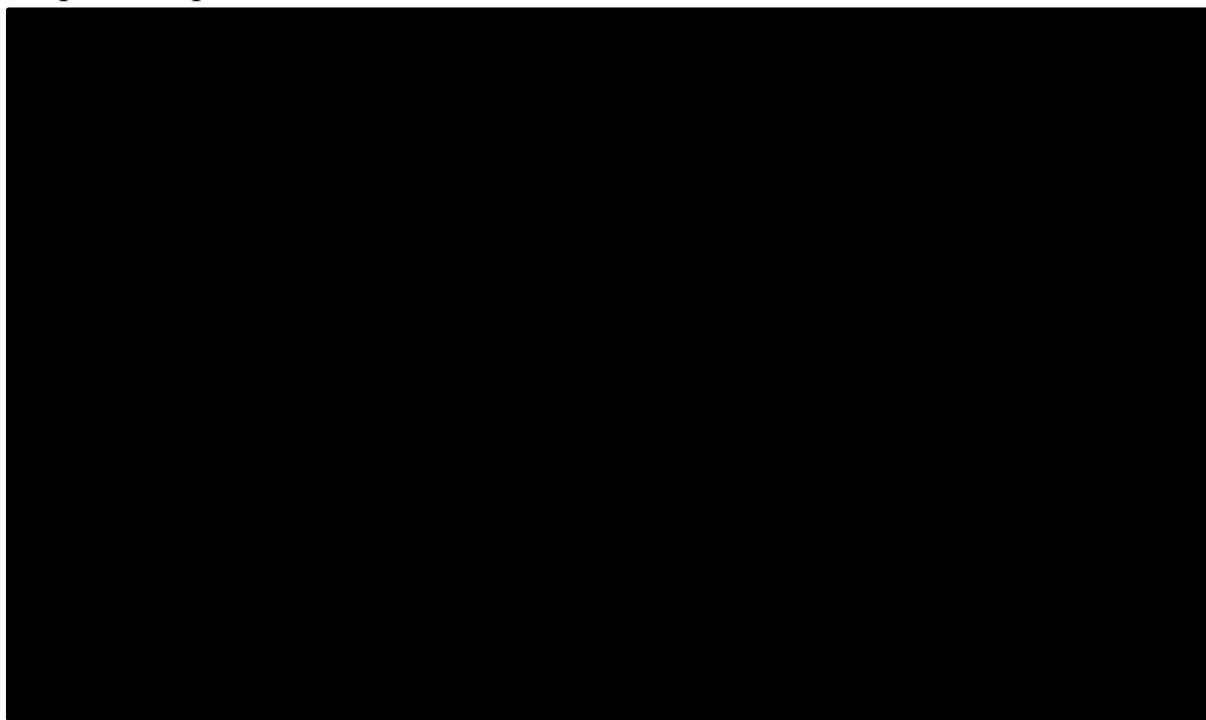


Рисунок 5.1 – Изменение содержания серы общей в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 1,730 % масс.

Для образца №2 окисление в течение 0,5 часов позволяет произвести удаление ■% серы (рисунок 5.2). Степень конверсии в период от 0 до 4 часов серы составляет ■% , а в период от 4 до 8 часов удаляется всего ■%

%. В связи с этим, мы считаем, что оптимальным временем проведения процесса является 4 часа.

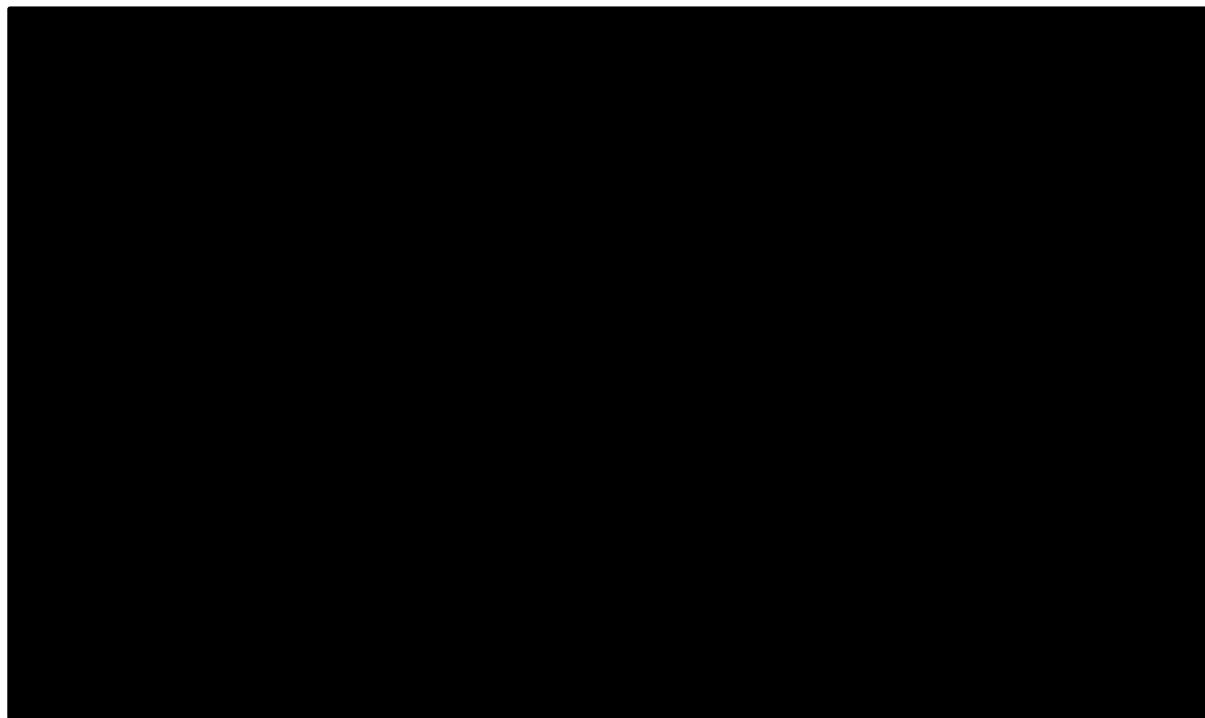


Рисунок 5.2 – Изменение содержания серы общей в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 0,243 % масс.

Для образца №3 не наблюдается такого резкого снижения содержания серы, как для образцов № 1 и № 2, это связано с количеством полициклических ароматических сернистых соединений, которые представлены в большинстве алкилзамещенными (что показывает ГЖХ, рис.5.6) соединениями.

Как известно из литературных данных, сложнее извлекаются алкилзамещенные пространственно закрытые бензо- и дибензотиофены (стерические препятствия в виде алкильных заместителей к реакционному центру молекулы).

При проведении 8-часового окисления данного образца степень конверсии сернистых соединений составляет ■■■% масс. Проведение окислительного обессеривания в течение 0,5 часов приводит к снижению содержания общей серы на ■■■%, а в течение 4 часов на ■■■% (рис.5.3).



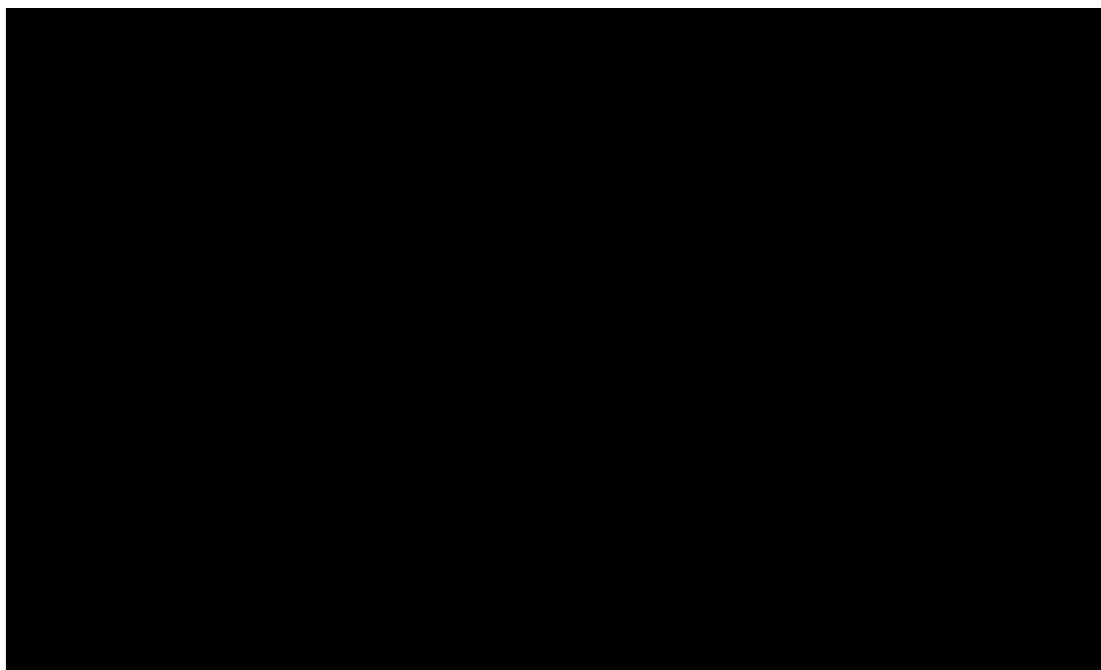


Рисунок 5.3 – Изменение содержания серы общей в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 0,074 % масс.

## **5.2 Групповой состав серосодержащих соединений**

Групповой состав серосодержащих соединений был определен с помощью газо-жидкостной хроматографии на сероселективном детекторе (детектор ПФД). По хроматограммам были рассчитаны количества групп серосодержащих соединений, являющихся маркерами дизельного топлива. Образцы содержат дибензотиофен и его гомологи, а также широкий набор гомологов бензотиофена и отсутствие бензотиофена.

Согласно полученным данным, большая часть серы во всех образцах содержится в тиофеновых соединениях, при этом содержание гомологов бензотиофенов больше, чем количество гомологов дибензотиофенов.

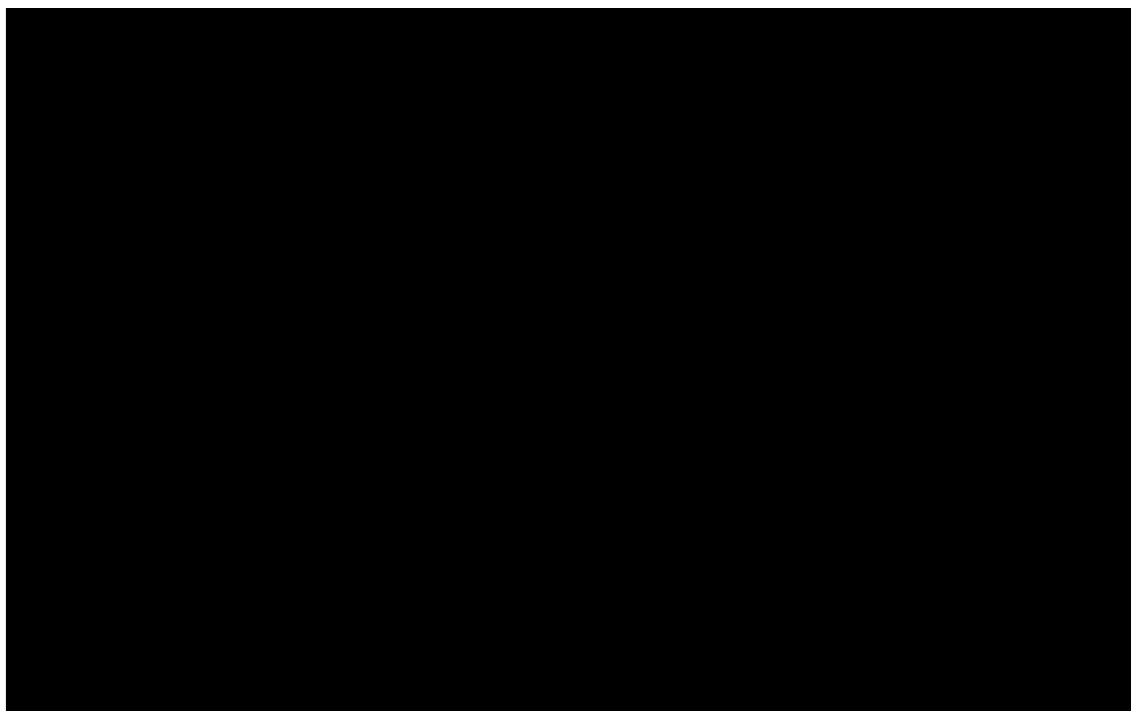


Рисунок 5.4 – Изменение содержания сернистых групп в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 1,730 % масс.

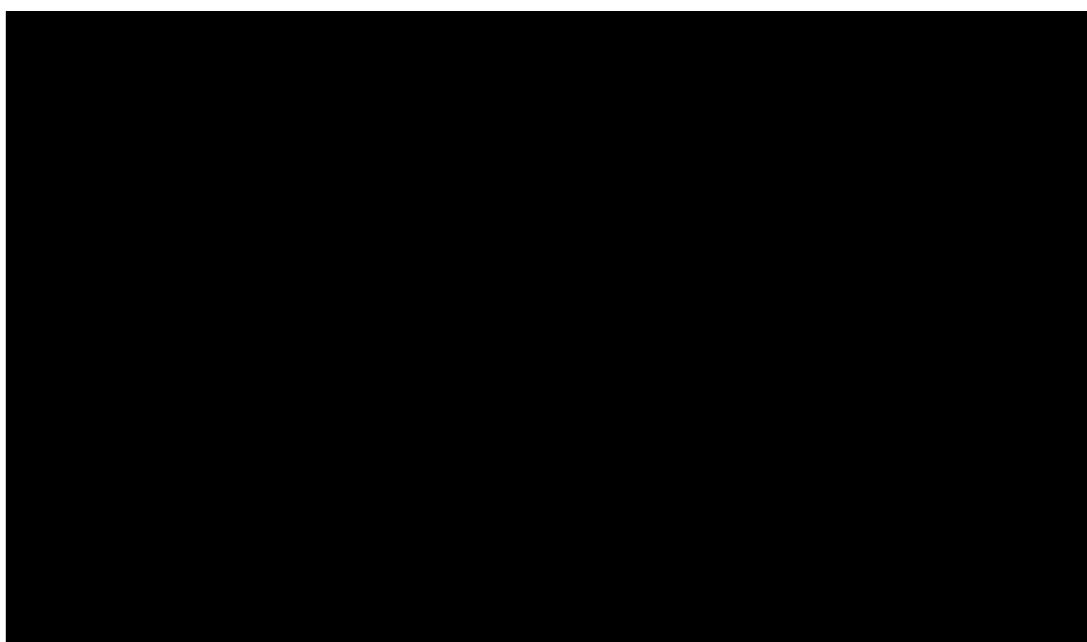


Рисунок 5.5 – Изменение содержания сернистых групп в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 0,243 % масс.

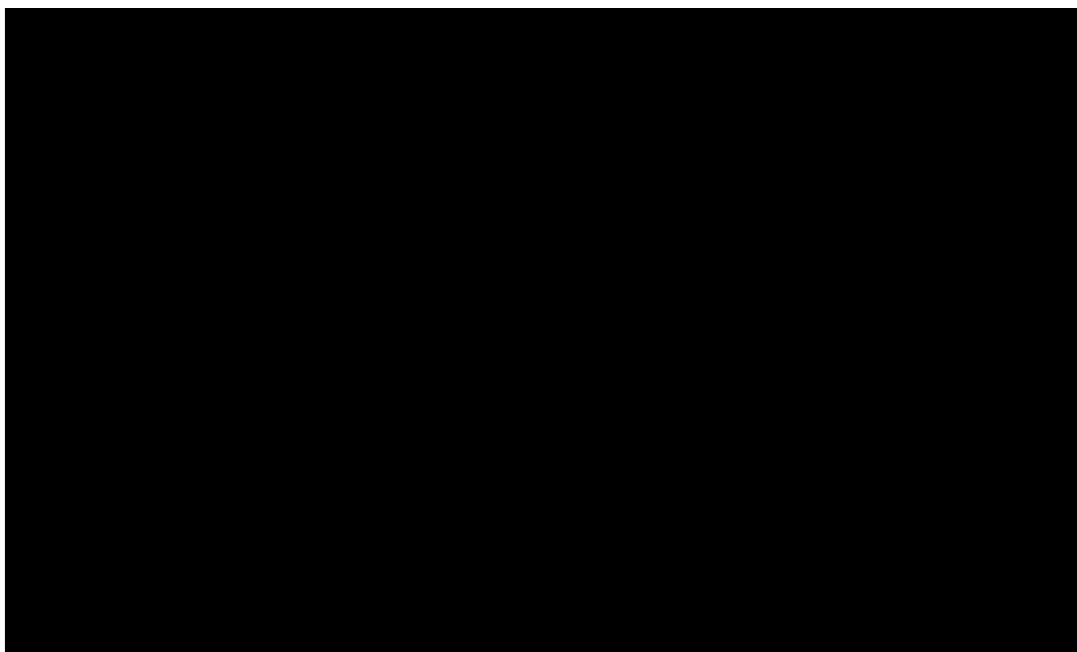


Рисунок 5.6 – Изменение содержания сернистых групп в зависимости от времени окисления образца с содержанием серы 0,074 % масс.

На рис. 5.4-5.6 представлены графики изменения содержания различных групп сернистых групп, где С1, С2, С3 и С4-количество метильных групп, связанных с основным соединением, в зависимости от времени окисления. Для образца № 1 и № 2 тенденция изменения подобна, видно, что за 30 минут проведения окисления происходит резкое уменьшение содержания практически всех групп сернистых соединений. Для образца № 3 наблюдаются более пологие линии снижения содержания серы с течением времени окисления, это связано с высоким содержанием алкилзамещенных бензо- и дибензотиофенов.

### **5.3 Эффективные константы скорости для сернистых групп соединений**

На данный момент не существует универсального выражения для определения скорости гетерогенных химических реакций, так как каждая из стадий химической реакции (диффузионная или кинетическая) при

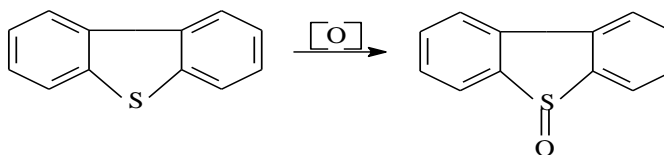
определенных условиях может быть лимитирующей. В данной работе из-за активного перемешивания окислительной смеси с дизельным топливом в реакторе диффузионная стадия не является лимитирующей, площадь поверхности раздела фаз изменяется в процессе окисления незначительно, поэтому можно экспериментально получить кинетические уравнения первого порядка, удовлетворительно описывающие протекание гетерогенных реакций:

$$\omega = k_{\text{эф}}[C_S],$$

где  $C_S$  – концентрация определенного типа сернистых соединений.

Поскольку концентрация окислителей бралась в избытке, под  $k_{\text{эф}}$  подразумевается так называемая эффективная константа скорости, в которую кроме самой константы скорости входят и концентрации окислителя. Так же важно отметить, что реакция окисления серосодержащих соединений является реакцией псевдопервого порядка, так как окислительная смесь была в большом избытке.

Расчет эффективных констант скоростей окисления сернистых и ароматических соединений проводили на примере дибензотиофена. Согласно литературным данным, окисление дибензотиофена приводит к образованию сульфона, дальнейшее его окисление до сульфоксида идет со значительно меньшими скоростями, поэтому схему окисления дибензотиофена в общем виде можно представить так:



Далее для каждого из имеющихся промежутков времени были рассчитаны эффективные константы скоростей по уравнению:

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{T} \ln\left(\frac{C_{S_0}}{C_S}\right)$$

В результате проведенных расчетов были установлены значения эффективных констант скоростей для реакций окисления сернистых групп смесью пероксида водорода с муравьиной кислотой (табл. 5.2).

По ним можно судить о реакционной способности различных групп сернистых соединений в ходе окислительного обессеривания дизельного топлива. Можно заметить, что наиболее реакционно-активны тетраметилбензотиофен и метилбензотиофен, самые реакционно-пассивные соединения в образцах дизельного топлива метил- и диметилдибензотиофены.

Таблица 5.2 - Изменение эффективных констант скоростей сернистых групп соединений

Реакция	Кэфф Для образца №1, с <sup>-1</sup>	Кэфф Для образца №2, с <sup>-1</sup>	Кэфф Для образца №3, с <sup>-1</sup>	Кэфф.ср скорости, с <sup>-1</sup>

Полученные значения ниже, чем константы скоростей, приведенные в литературе для данной реакции. Это обусловлено тем, что в данной работе значения эффективной константы скорости отражают скорости окисления сернистых соединений именно в условиях протекания процесса окисления дизельной фракции (где идет параллельное окисление как всех групп сернистых соединений, так и окисление ароматических углеводородов), а не модельных соединений. Малая скорость окисления системой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/НСООН может быть обусловлена тем, что реакция преимущественно идет не через образование надмуравьиной кислоты, как это предполагалось, а через стадию протонирования, при которой образуется полярный переходный комплекс.

#### 5.4 Содержание общего азота в процессе окислительного обессеривания

Содержание азота определялось с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Германия). В ходе проведения окислительного обессеривания содержание общего азота снижается. Результаты представлены в таблице 5.3.

Наибольшее исходное содержание азота в образце №1, также степень конверсии азота в ходе окисления для этого образца выше. Она составляет ■■■ % масс. Для образцов №2 и №3 степень извлечения равна ■■■ % масс. и ■■■ % масс., соответственно.

В связи с тем, что азот отравляет каталитические центры катализатора в ходе проведения процесса гидроочистки, снижение его содержания в предшествующих процессах положительно скажется на сроке службы катализатора.

Таблица 5.3 - Изменение содержания общего азота в образцах дизельного топлива в процессе окислительного обессеривания

Образец ДТ	N <sub>общ</sub> в исходном образце, %масс.		N <sub>общ</sub> в образце после ОО, %масс.	
№1	■■■	■■■	■■■	■■■
№2	■■■	■■■	■■■	■■■
№3	■■■	■■■	■■■	■■■

#### 5.5 Содержание серы после проведения окислительного обессеривания, гидроочистки и при совмещении процессов

Содержание серы после процесса обессеривания снижается более, чем на ■■■% для образцов с наибольшим содержанием серы, для 3 образца степень снижения ■■■%, при проведении гидроочистки более чем на ■■■%, при совмещении процесса окислительного обессеривания с гидроочисткой более чем ■■■%. Наибольшая степень извлечения наблюдается для 1 образца (образца с наибольшим содержанием серы) и для всех трех образцов при

совмещении процессов гидроочистки и окислительного обессеривания. Например для 1 образца после окислительного обессеривания содержание серы снижается в ■■ раз, после гидроочистки в ■ раз, при совмещении процессов в ■■ раз. Изменение содержание серы отражено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Содержание серы (% масс.)

№ Образца	Исходное содержание	ОО (4 часа)	ГО	ОО (4 часа)+ГО
1	1,730	■■■	■■■	■■■
2	0,243	■■■	■■■	■■■
3	0,074	■■■	■■■	■■■

### 5.6 Групповой углеводородный состав

Результаты определения группового углеводородного состава представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Результаты определения группового состава дизельных фракций

Образец ДТ	Содержание, % мас.			
	Насыщенные УВ**	Моноароматические УВ**	Биароматические УВ**	Полиароматические УВ**
<b>№1</b>	■■■	■■■	■■■	■■■
№ 1 после ОО* (4 ч)	■■■	■■■	■■■	■■■
№1 после ГО***	■■■	■■■	■■■	■■■
№1 после ОО* (4 ч)+ГО***	■■■	■■■	■■■	■■■
<b>№2</b>	■■■	■■■	■■■	■■■
№ 2 после ОО* (4 ч)	■■■	■■■	■■■	■■■
№2 после ГО***	■■■	■■■	■■■	■■■
№2 после ОО* (4 ч)+ГО***	■■■	■■■	■■■	■■■
<b>№3</b>	■■■	■■■	■■■	■■■
№ 3 после ОО* (4 ч)	■■■	■■■	■■■	■■■
№ 3 после ГО***	■■■	■■■	■■■	■■■
№ 3 после ОО* (4 ч)+ГО***	■■■	■■■	■■■	■■■

\*УВ-углеводороды, \*\*ОО- окислительное обессеривание, ГО\*\*\*- гидроочистка

Для всех образцов наблюдается тенденция увеличения количества насыщенных углеводородов и снижение общего количества ароматических углеводородов.

В процессе протекания процесса окислительного обессеривания протекают реакции деструктуризации полиароматических соединений и гидрирования углеводородов, в связи с этим возрастает количество насыщенных углеводородов.

Для всех образцов наблюдается тенденция увеличения содержания насыщенных углеводородов на 3-5 % масс. и снижения общего числа ароматических углеводородов.

Для образца с содержанием серы 1,73 % масс. количество насыщенных углеводородов в процессе окислительного обессеривания возрастает на [REDACTED] % масс., при проведении гидроочистки на 1,58 % масс., при совмещении процессов на [REDACTED] % масс. Содержание моноароматических, биароматических и полиароматических соединений снижается на [REDACTED] % масс., на [REDACTED] % масс. и [REDACTED] % масс. соответственно. При проведении гидроочистки моно-, би- и полиароматических соединений снижается на [REDACTED] [REDACTED] масс., а при совмещении процессов на [REDACTED] [REDACTED].

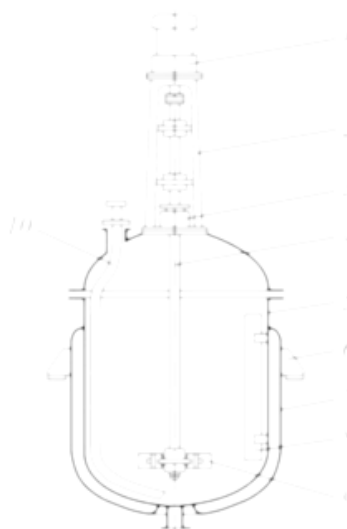
Для образца с содержанием общей серы 0,243 % масс. количество насыщенных углеводородов при проведении окислительного обессеривания возрастает на [REDACTED] % масс., при гидроочистке на [REDACTED] % масс., при совмещении на [REDACTED] % масс. А количество моно-и би- и полиароматических соединений после окислительного обессеривания снижается на [REDACTED] [REDACTED] % масс. соответственно, при гидроочистки на [REDACTED] [REDACTED] % масс, при совмещении на [REDACTED] [REDACTED] % масс.



Для образца с наименьшим содержанием серы наблюдается снижение содержания всех ароматических групп. Так количество моно-, би- и полиароматических соединений после окислительного обессеривания понижается на [REDACTED] % масс. соответственно, после гидроочистки на [REDACTED] % масс., после совмещения на [REDACTED] % масс. Содержание насыщенных углеводородов после окислительного обессеривания, после гидроочистки, после совмещения процессов возрастает на [REDACTED] [REDACTED] % масс.

## 6. Технологическая схема процесса окислительного обессеривания (предполагаемая)

В связи с тем, что для достижения экологических норм стандарта Евро-6, где максимальное содержание серы составляет 10 ppm, необходимо облегчение фракционного состава дизельного топлива, вовлекаемого в процесс гидроочистки, либо использование негидрогенизационных процессов, одним из которых является окислительное обессеривание. Данный процесс не реализован в промышленности, но он позволит эффективно удалять серосодержащие соединения из дизельной фракции и осуществляется без использования водорода, поэтому его внедрение в промышленность является целесообразным.



[illegible]



Таблица 6.1 –Материальный баланс блока окислительного обессеривания

Вход	
1	2
3	4
5	6
7	8
Выход	
9	10
11	12

## **7 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **Введение**

Самым крупнотоннажным процессом, направленным на облагораживание дизельного топлива, на нефтеперерабатывающем заводе является процесс гидроочистки (ГО).

Опыт отечественных нефтеперерабатывающих заводов показывает, что для достижения экологических норм стандарта Евро - 6, где максимально допустимое содержание серы составляет 10 ppm, необходимо облегчать фракционный состав дизельного топлива, вовлекаемого в процесс ГО. В случае если невозможно прекратить использование дизельные фракции вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку ГО, то рекомендуем использовать перед процессом гидроочистки негидрогенизационные технологии,

В настоящее время идет интенсивная дизелизация транспорта, спрос на этот вид топлива в течение последних трех лет уверенно растет. Так, потребление дизельного топлива, отвечающего требованиям техрегламента, с 2015 по 2017 год увеличилось на 10% и достигло 31,8 млн. тонн. Поэтому спонсирование данной работы является выгодным финансовым вложением.

Предлагается совмещать процесс гидроочистки с предварительным процессом окислительного обессеривания (окислительная смесь представлена перекисью водорода и муравьиной кислотой) для того, чтобы увеличить глубину десульфуризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.

В рамках данной научно-исследовательской работы на основе существующих представлений о процессах окислительного обессеривания и гидроочистки разрабатываются алгоритмы расчета предполагаемого содержания серы общей в продуктах в зависимости от исходного содержания

серы всырье, температуры, давления и других параметров. В дополнение к этому составление предполагаемой схемы окислительного обессеривания (ОО) в промышленных условиях, как дополнение к процессу ГО.

При внедрении новых инновационных технологий при производстве светлых дистиллятов в Российской Федерации можно добиться не только соответствия качества мировым экологическим требованиям, но и снижение себестоимости. Так финансирование данного проекта является выгодной инвестицией в благополучное развитие страны. Данная работа является «благоприятной почвой» для восстановления статуса инженерных решений и позволит внедрить конкурентоспособные инновационные технологии, и, таким образом, повысить престиж Российской Федерации на общемировой научно-технической арене.

## 7.1 Потенциальные потребители результатов исследования










Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Продукт: дизельное топливо с пониженным содержанием серы.

Целевой рынок: промышленные предприятия нефтеперерабатывающей отрасли.

По результатам проведения сегментирования рынка были определены основные сегменты, а также выбраны наиболее благоприятные сегменты (таб. 7.1).

Таблица 7.1- Сегментирование рынка

		Вид услуг		
		Удаление серы не менее 10 ppm	Экологическая безопасность НПЗ	Безотходное производство
Размер компаний	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			

ФирмаА



ФирмаБ



ФирмаВ



С помощью карты сегментирования можно наглядно убедиться в том, что для наиболее высокой конверсии серы эффективно использование новой технологии, основанной на предварительной окислительном обессеривание дизельного топлива с последующей гидроочисткой.

## 7.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Таблица 7.2– Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1.Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
2.Удобство эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,12	4	4	3	0,4	0,4	0,3
3.Надежность	0,09	5	5	3	0,45	0,45	0,18
4. Простота эксплуатации	0,09	4	4	3	0,36	0,36	0,27
5.Энергоэкономичность	0,09	3	3	3	0,27	0,27	0,27
6.Безопасность	0,13	3	3	3	0,39	0,39	0,39
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1.Конкурентоспособность продукта	0,09	5	4	5	0,45	0,36	0,45
2.Уровень проникновения на рынок	0,05	2	5	2	0,1	0,25	0,1
3.Цена	0,09	4	3	3	0,36	0,18	0,18



4.Предполагаемый срок эксплуатации	0,09	5	5	5	0,45	0,45	0,45
5.Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>44</b>	<b>43</b>	<b>36</b>	<b>3,93</b>	<b>3,69</b>	<b>3,11</b>

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i \quad (7.1)$$

Где  $K$  – конкурентоспособность инженерного решения или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя

Для производимого продукта выявлен ряд конкурентных преимуществ, таких как высокое качество продукта, простота эксплуатации, сокращение производственного цикла, высокую конкурентоспособность продукта. Данные качества помогут показать правильно презентовать товар и завоевать доверие покупателей путем предложения товара высокого качества со стандартным набором определяющих его параметров.

### 7.3 SWOT-анализ

SWOT представляет собой комплексный анализ инженерного проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 7.3

Таблица 7.3 – Матрица SWOT

	<b>Сильные стороны:</b>	<b>Слабые стороны:</b>
--	-------------------------	------------------------

	<p>С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность</p> <p>С2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции</p> <p>С3. Экономия расхода водорода на процессе гидроочистки</p>	<p>Сл1. Большой срок внедрения на производство</p> <p>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса окислительного обессеривания</p> <p>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ</p> <p>В2. Создание нового способа для облагораживания дизельного топлива</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>1. Разработка нового промышленного способа обессеривания дизельного топлива.</p> <p>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта.</p>	<p>1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно отставание от конкурентов.</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1.Отсутствие спроса на новые технологии производства</p> <p>У2.Развитая</p>	<p>1.Продвижение разработанного способа обессеривания дизельного топлива с целью создания спроса</p> <p>2.Создание конкурентных</p>	<p>1.Необходима дальнейшая разработка математической модели и её уточнение</p> <p>2. Есть риск возникновения</p>

конкуренция технологий производства УЗ.	преимуществ готового продукта	аналогичных способов конверсии серы, это может создать конкуренцию разработанного способа.
Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	3.Поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка	Возникает угроза потери рынка.

После того как сформулированы четыре области SWOT переходят к реализации второго этапа, который состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» – сильное соответствие сильных сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Пример интерактивной матрицы проекта представлен в таблице 7.4.

Таблица 7.4 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	B1	+	0	+
	B2	+	+	-

	B3	-	+	0
Угрозы проекта	У1	+	0	+
	У2	+	+	+
	У3	0	-	+
Слабые стороны проекта				
Возможности проекта	B1	+	0	0
	B2	+	-	-
	B3	0	+	+
Угрозы проекта	У1	+	-	-
	У2	-	+	+
	У3	-	0	+

В случае, когда две возможности сильно коррелируют с одними и теми же сильными сторонами, с большой вероятностью можно говорить об их единой природе. В этом случае, возможности описываются следующим образом: B1B2C1C2, У1У2С1С3.

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в бакалаврской работе (табл. 7.5).

Таблица 7.5 - SWOT-анализ

	<b>Сильные стороны:</b>	<b>Слабые стороны:</b>
--	-------------------------	------------------------

	<p>С1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность</p> <p>С2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции</p> <p>С3. Экономия расхода водорода на процессе гидроочистки</p>	<p>Сл1. Большой срок внедрения на производство</p> <p>Сл2. Допущения при расчете математического баланса процесса окислительного обессеривания</p> <p>Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Повсеместное внедрение на НПЗ</p> <p>В2. Создание нового способа для облагораживания дизельного топлива</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>1. Разработка нового промышленного способа обессеривания дизельного топлива (В1В2С1).</p> <p>2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта (В2В3С2).</p>	<p>1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно отставание от конкурентов(В1В2Сл1; В3Сл2Сл3).</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1.Отсутствие спроса на новые технологии производства</p> <p>У2.Развитая</p>	<p>1.Продвижение разработанного способа обессеривания дизельного топлива с целью создания спроса (У1У2С1)</p> <p>2.Создание конкурентных</p>	<p>Необходима дальнейшая разработка математической модели и её уточнение. Есть риск возникновения аналогичных способ</p>

конкуренция технологий производства УЗ. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	преимуществ готового продукта и поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка (У1У2У3С3)	конверсии серы, это может создать конкуренцию разработанного способа. Возникает угроза потери рынка. (У2У3Сл3, У2Сл2Сл3)
---	---	--

## 7.4 Планирование научно-исследовательских работ

### 7.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов проведения работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 7.6.

Таблица 7.6 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждения технического задания	Руководитель
Выбор направления исследования	2	Выбор направления исследования	Руководитель, Бакалавр
	3	Обзор современных методов	Бакалавр

		и патентных исследований по выбранному направлению	
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Бакалавр
Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований	5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	Руководитель, Бакалавр
	6	Проведение экспериментов	Бакалавр
	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Бакалавр, Руководитель
Обобщение полученных результатов, выводы по проделанной работе	8	Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель
	9	Определение целесообразности проведения ОКР	Бакалавр, Руководитель
Проведение ОКР			
Разработка технической документации и проектирование	10	Разработка предполагаемой технологической схемы	Руководитель, Бакалавр
	11	Оценка эффективности производства	Бакалавр
	12	Сбор информации по охране труда	Бакалавр
	13	Оформление результатов по охране труда	Бакалавр
	14	Подбор данных для выполнения экономической	Бакалавр

		части работы	
	15	Оформление экономической части работы	Бакалавр
Оформление отчета по НИР	16	Составление пояснительной записки	Руководитель, Бакалавр
	17	Сдача работы на рецензию	Бакалавр
	18	Предзащита	Бакалавр, Руководитель,
	19	Подготовка к защите дипломной работы	Бакалавр
	20	Защита дипломной работы	Бакалавр, Руководитель

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (7.2)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.



Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_{pi}$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (7.3)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}, \quad (7.4)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}, \quad (7.5)$$

где  $T_{кал}$  – количество календарных дней в году;

$T_{вых}$  – количество выходных дней в году;

$T_{пр}$  – количество праздничных дней в году.

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе  $T_{ki}$  необходимо округлить до целого числа.

Все рассчитанные значения необходимо свести в таблицу (табл.7.7).

Таблица 7.7 -Временные показатели проведения научного  
исследования

Название работы	Трудоёмкость работ									Исполнитель  и		
	t <sub>min</sub> , чел-дни			t <sub>max</sub> , чел-дни			t <sub>ожи</sub> , чел-дни					
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Составление и утверждение технического задания	1	1	1	5	6	5	2,6	3	2,6	Р	Р	Р
Выбор направления исследования	3	4	3	4	6	5	3,4	4,8	3,8	Р Б	Р Б	Р Б
Обзор современных методов и патентных исследований по выбранному направлению	2	2	2	6	6	6	3,6	3,6	3,6	Б	Б	Б
Календарное планирование работ по теме	1 1	1 2	1 1	2 2	3 4	3 3	1,4 1,4	1,8 1,8	1,8 1,4	Р Б	Р Б	Р Б
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследования	10 20	15 25	12 22	20 40	22 45	20 42	14 28	17,8 33	15,2 30	Р Б	Р Б	Р Б
Проведение экспериментов	14	20	16	30	30	30	14,4	20,4	15,6	Б	Б	Б
Сопоставление результатов экспериментов с	4	6	5	6	8	7	4,8	6,8	5,8	Р Б	Р Б	Р Б

теоретическими исследованиями												
Оценка эффективности проведенных исследований	1	1	1	3	4	3	1,4	2,2	1,4	Р	Р	Р
Определение целесообразности проведения ОКР	2	5	3	5	9	7	3,2	6,6	4,6	Р Б	Р Б	Р Б
Разработка предполагаемой технологической схемы	3	4	3	5	7	7	3,8	5,2	4,6	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности производства	15	18	16	25	30	30	19	22,8	21,6	Р Б	Р Б	Р Б
Составление пояснительной записки	10 10	20 20	15 15	20 20	40 40	30 30	16 16	28 28	21 21	Р Б	Р Б	Р Б
Сдача работы на рецензию	1	3	2	3	7	5	1,8	4,6	3,2	Б	Б	Б
Предзащита	1 1	1 1	1 1	2 2	2 2	2 2	1,4 1,4	1,4 1,4	1,4 1,4	Р Б	Р Б	Р Б
Подготовка к защите дипломной работы	5	7	6	10	15	12	7	10,2	8,4	Б	Б	Б
Защита дипломной работы	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Б	Б	Б

На основе табл. 7.7 строится календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта на основе табл. 7.8 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 7.8 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$			Длительность работ в календарных днях $T_{ki}$			Исполнители		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Составление и утверждение технического задания	2,6	3	2,6	4	4	4	Р	Р	Р
Выбор направления исследования	1,7	2,4	1,9	3	3	3	Р Б	Р Б	Р Б
Обзор современных методов и патентных исследований по выбранному направлению	1,8	1,8	1,8	3	3	3	Б	Б	Б
Календарное планирование работ по теме	0,7 0,7	0,9 0,9	0,9 0,7	1 1	1 1	1 1	Р Б	Р Б	Р Б
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследования	7 14	8,9 16, 5	7,6 15	10 21	13 24	11 22	Р Б	Р Б	Р Б
Проведение экспериментов	7,2	10, 2	7,8	11	15	12	Б	Б	Б
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	2,4	3,4	2,9	4	5	4	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности проведенных исследований	0,7	1,1	0,7	1	2	1	Р	Р	Р
Определение целесообразности проведения ОКР	1,9	2,6	2,3	3	4	3	Р Б	Р Б	Р Б

Разработка предполагаемой технологической схемы	3,5	7	4,6	5	10	7	Р Б	Р Б	Р Б
Оценка эффективности производства	9,5	11,4	10,8	14	17	16	Р Б	Р Б	Р Б
Составление пояснительной записки	8	14	10,5	12	21	16	Р Б	Р Б	Р Б
Сдача работы на рецензию	0,9	2,3	1,6	1	3	2	Б	Б	Б
Предзащита	0,7 0,7	0,7 0,7	0,7 0,7	1 1	1 1	1 1	Р Б	Р Б	Р Б
Подготовка к защите дипломной работы	7	10,2	8,4	10	16	12	Б	Б	Б
Защита дипломной работы	0,5	0,5	0,5	1	1	1	Б	Б	Б

Таблица 7.9 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , кал,дн	Продолжительность выполнения работ														
			Февр			март			апрель			май			июнь		
			2	3		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4	■														
Выбор направления исследования	Руководитель, Бакалавр	4		■													
Обзор современных методов и патентных	Бакалавр	3		■													

исследований по выбранному направлению																			
Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Бакалавр	1 1																	
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальн ых методов исследования	Руководитель, Бакалавр	13 14																	
Проведение экспериментов	Бакалавр	15																	
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Руководитель, Бакалавр	5																	

Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель	2																	
Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель, Бакалавр	5																	
Разработка	Руководитель,	4																	



$N_{расхi}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м,  $m^2$  и т.д.);

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ $m^2$  и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 7.10.

Таблица 7.10- Расчет затрат на сырье для ОО

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерения	Расход			Цена за единицу, руб			Сумма, руб		
			Ис п.1	Ис п.2	Ис п.3	Ис п.1	Ис п.2	Ис п.3	Исп .1	Исп .2	Исп .3
1	Дизельное топливо	л	0,012	1	1	38			0,5	38	38
2	Окислительная смесь	л	0,35	600	5,1	202	3,1	365,9	36,8	1862,5	1829,8
3	Вода дистиллированная	л	4,12	-	-	10	-	-	41,2	-	-
4	Гексан	л	1,2	-	-	326	-	-	391,2	-	-
5	Бензол	л	1,6	-	-	488	-	-	780,8	-	-
6	Этиловый спирт	л	0,6	-	-	900	-	-	540,0	-	-
7	Силикагель	кг	0,5	-	-	197	-	-	98,5	-	-
8	Гидроксид натрия	л	-	-	15	-	-	300	-	-	4500



Итого	188	190	636
	9,0	0,5	7,8

### 7.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для каждого исполнения конкретной темы, сводятся в таблице \_11.

Таблица \_11- Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/ п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.			Мощность электроприбор, кВт	Общая стоимость оборудования, руб.		
1	Аналитические весы	1	10000			0,25	10000		
2	Колонка хроматографическая	1	1000	-	-	-	1000	-	-
3	Мешалка с регулятором скорости	1	3885	-	-	2	3885	-	-
4	Термостат с прозрачной ванной	1	52982	-	-	2	52982	-	-

5	Колба со стеклянной пробкой, 500 мл	1	256	-	-	-	256	-	-
6	Колба 500 мл	1	159				159		
7	Стакан мерный 200 мл	1	330				330		
8	Колба круглодонна я 1л	1	168	-	-		168	-	-
9	Делительная воронка 500 мл	1	170 0	-	-		170 0	-	-
10	Роторный испаритель	1	7 000	-	-		7 000	-	-
11	Бюкс	1	39				39		
12	Лабораторн ый реактор	1	-	148817		-	-	148817	
Итого							77 519	1593 45	159 345

### 7.5.3 Расчет затрат на электроэнергию

Расчет затрат на электроэнергию определяется по формуле:

$$E_9 = \sum N_i \cdot T_9 \cdot C_9 \quad (7.7)$$

Где  $N_i$  - мощность электроприборов по паспорту, кВт;

$T_9$  - время использования электрооборудования, час;

$C_9$  - цена одного кВт\*ч, руб.

$\text{Цэ} - 2,1 \text{ руб/ кВт*ч}$

$$E_9 = \sum N_i \cdot T_9 \cdot \text{Ц}_9 = 811,2 \text{ руб}$$

#### 7.5.4 Расчет заработной платы исполнителей темы

В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 10 % от тарифа или оклада.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ и дополнительную заработную плату:

$$З_{\text{зп}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}} \quad (7.8)$$

Основная заработная плата рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p \quad (7.9)$$

Дополнительная заработная плата рассчитывается формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (7.10)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,07%)

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (7.11)$$

где  $З_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб.дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб.дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (табл. 7.11).

Таблица 7.11 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр
-----------------------------	--------------	----------

Календарное число дней	366	366
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	119	119
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	92	92
Действительный годовой фонд рабочего времени	155	155

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (7.12)$$

где  $З_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $З_{\text{тс}}$ );

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20% от  $З_{\text{тс}}$ );

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 7.12.

Таблица 7.12- Расчет основной заработной платы

Категория	$З_{\text{тс}}$ , руб.	$k_{\text{o}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$ , руб.	$З_{\text{доп}}$ , руб.	$T_{\text{р}}$ , раб.дн.	$З_{\text{осм}}$ , руб.
Руководитель							
ППС3	12067	0,3	1,3	25099,4	1684	49	82516
Бакалавр							
ППС1	2200	0,3	1,3	2200	147,6	61	9003,6

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в табл. 7.13.

Таблица 7.13- Расчет заработной платы

Исполнитель	$З_{\text{осн}}$ , руб.	$З_{\text{доп}}$ , руб.	$З_{\text{зп}}$ , руб.
Руководитель	82516	9901,9	92417,9
Бакалавр	9003,6	1080,4	10084

### 7.5.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (7.13)$$

Где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Отчисления во внебюджетные фонды рекомендуется представлять в табличной форме, таблица 7.14

Таблица 7.14-Социальные отчисления и дополнительная заработная плата

Исполнитель	Заработная плата исполнителей	Социальные отчисления				
		ПФР (22%)	ФСС (2,9%)	ФОМС (5,1%)	Страхование по классу опасности (0,5%)	Итого
Руководитель проекта	92417,9	20331,9	2680,1	4713,3	462,1	28187,4
Итого		28187,4				

### 7.5.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование

материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 6) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (7.14)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

### 7.5.7 Формирование бюджета затрат научно исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 7.15.

Таблица 7.15 - Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ (Сырье)	1889,0	1900,5	6367,8
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	77 519	159345	159345
3. Затраты на электроэнергию	811,2	811,2	811,2
4. Затраты по заработной плате исполнителей темы	92417,9	92417,9	92417,9

5. Социальные отчисления	28187,4	28187,4	28187,4
6. Накладные расходы	32131,92	32131,92	32131,92
7. Бюджет затрат НТИ	232956,42	314793,92	319261,22

## 7.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

### 7.6.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Для определения эффективности нужно интегральный показатель эффективности научного исследования. Для этого надо найти две средневзвешенные величины: финансовую эффективность и ресурсоэффективность.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^{usc.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \dots\dots\dots(7.15)$$

где  $I_{\Phi}^{usc.i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$  – го варианта исполнения;

$\Phi_{max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Для нашей разработки:  $I_{\Phi}^p = \frac{232956,42}{319261,22} = 0,73$

Для первого аналога:  $I_{\Phi}^{a1} = \frac{314793,92}{319261,22} = 0,99$

Для второго аналога:  $I_{\Phi}^{a2} = \frac{319261,22}{319261,22} = 1$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (7.16)$$

где  $I_m$  – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов ;  $a_i$  – весовой коэффициент i-го параметра;

$b_i^a$  ,  $b_i^p$  – бальная оценка i-го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 7.16 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	5	3
2. Удобство эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	5	4
3. Безопасность	0,15	5	5	3
4. Энергосбережение	0,25	5	3	3
5. Надежность	0,20	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,85	4,35	4,15

$$I_m^p = 0,1 * 5 + 0,15 * 4 + 0,15 * 5 + 0,25 * 5 + 0,20 * 5 + 0,15 * 5 = 4,85$$

$$I_1^A = 4,35$$



$$I_2^A = 4,15$$

Интегральный показатель эффективности разработки (  $I_{финр}^p$  ) и аналога (  $I_{финр}^a$  ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,85}{0,73} = 6,64$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{4,35}{0,99} = 4,39$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{4,15}{1} = 4,15$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта.

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{6,64}{4,39} = 1,5$$

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{6,64}{4,15} = 1,6$$

Где  $\mathcal{E}_{ср}$  – сравнительная эффективность проекта;  $I_{мэ}^p$  – интегральный показатель разработки;  $I_{мэ}^a$  – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 7. 17 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,73	0,99	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,85	4,35	4,15

3	Интегральный показатель эффективности	6,64	4,39	4,15
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,5	1,6

**Вывод:** Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило понять, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в бакалаврской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является текущий проект.

## **8. Социальная ответственность**

### **Введение**

Требования к дизельному топливу постоянно ужесточаются. Это связано с повышением качества, продуктивности работы двигателей и сохранением экологии. Одним из основных соединений оказывающих негативное влияние на окружающую среду являются сернистые соединения. Они вызывают коррозию металлических частей, отравляют катализаторы в процессе облагораживания топлива, вызывают раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и образование кислотных дождей.

Самым крупнотоннажным процессом, направленным на снижение содержания серы в дизельном топливе, на нефтеперерабатывающем заводе является процесс гидроочистки (ГО) [33].

Опыт отечественных нефтеперерабатывающих заводов показывает, что для достижения экологических норм стандарта Евро - 6, где максимально допустимое содержание серы составляет 10 ppm, необходимо облегчать фракционный состав дизельного топлива, вовлекаемого в процесс ГО. В случае если невозможно прекратить использование дизельные фракции вторичного происхождения в качестве сырья, подаваемого на установку ГО, то рекомендуем использовать перед процессом гидроочистки негидрогенизационные технологии,

Предлагается совмещать процесс гидроочистки с предварительным процессом окислительного обессеривания (окислительная смесь представлена перекисью водорода и муравьиной кислотой) для того, чтобы увеличить глубину десульфуризации (и деазотирования), что позволит улучшить свойства дизельного топлива и значительно сократить затраты на проведение технологического процесса.

## **8.1. Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования**

### **8.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу**

При выполнении работ в производственной среде человек подвергается воздействию вредных и опасных факторов. В условиях производства на человека по большей мере действуют техногенные опасности, которые называют опасными и вредными производственными факторами.

Основными факторами воздушную среду в лаборатории является пыль и газообразные выбросы. Для того чтобы характеризовать вредность различных видов загрязнений воздуха используют значения предельно-допустимой концентрации. Соблюдение санитарных правил является обязательным для граждан, индивидуальных предпринимателей и юридических лиц. Принята следующая трактовка ПДК:

ПДК - это такая концентрация, которая при восьми часовом рабочем дне не вызывает изменений в организме человека в течение всей жизни. Класс опасности вещества определяется по таблице ПДК по ГН 2.2.5.1313-03 [34].

Перечень веществ, используемых в лаборатории, представлен в табл. 8.1.

Таблица 8.1 - Перечень вредных веществ, выделяемых в воздух рабочей зоны

Наименование вещества	ПДК паров в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup> , ГОСТ 12.1.005-	Класс опасности ГОСТ 12.1.007-76 [36]	Воздействие на человека и окружающую среду

	88 [35]		
1	2	3	4
Топливо дизельное	300	4	Токсичное влияние. Раздражает слизистую оболочку и кожу, вызывает тяжелое отравление. В случае отравления, вызванном вдыханием небольших концентраций паров топлива, наблюдаются симптомы, похожие на алкогольную интоксикацию: психическое возбуждение, эйфория, головокружение, тошнота, слабость, рвота, покраснение кожных покровов, учащение пульса. В тяжелых случаях могут наблюдаться галлюцинации, обморочные состояния, судороги, повышенная температура.
Сероводород	-/6	3	Токсичное влияние; неприятный запах; опасность сероводородного заражения нефтезагрязненных почв с избыточным увлажнением; деградация растительного покрова; гибель неустойчивых видов растений [37,38].
Гексан	-		Токсичен. Вызывает раздражение кожи. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению. Может вызывать сонливость и головокружение. Может быть смертельным при

			проглатывании и попадании в дыхательные пути.
Бензол	0,3	2	При попадании в организм вызывает хроническую интоксикацию, раздражение нервной системы, глубокие изменения костного мозга и крови [39].
Спирт этиловый	1000	4	Вызывает состояние близкое к наркотическому опьянению.
Муравьиная кислота	-		При отравлении парами кислот возникает раздражение и ожог глаз, слизистых оболочек носоглотки, гортани, носовые кровотечения, боль в горле, охриплость голоса из-за спазма голосовой щели. При этом особенно опасны отеки гортани и легких. При попадании кислоты на кожу возникают химические ожоги, глубина и тяжесть которых определяются концентрацией кислоты и площадью ожога.
Перекись водорода	-		Вызывает головную боль, головокружение, тошноту, рвоту, бессонницу, конвульсии, потерю сознания.
Оксид углерода	20**	4	Токсичен, вызывает головную боль, головокружение, отмечается шум в ушах, одышка, учащенное сердцебиение, мерцание перед глазами, покраснение лица, общая слабость, иногда рвота, в тяжелых случаях судороги, потеря сознания,

			кома. Блокирует процессы транспортировки кислорода [38,39].
Оксид азота	5	3	Способствуют образованию смога и кислотных дождей. Вызывает затруднение дыхания, кашель у детей и способствует развитию болезней органов дыхания. На листьях растений образует азотную и азотистые кислоты [38].
Диоксид азота	2	3	
Диоксид серы	10	3	Очень токсичен. При отравлении появляется насморк, кашель, охриплость, сильное першение в горле. При вдыхании более высокой концентрации вызывает удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен отек легких.

## 8.2 Отклонение показателей микроклимата в помещении

Метеорологические условия производственной среды регламентируются санитарными нормами промышленных предприятий СанПиН 2.2.4.548-96.

Химическая лаборатория относится к категории Па. Чтобы в зимний период рабочие могли обогреться, а в летнее укрыться от зноя и осадков, в помещении создается специальный микроклимат: в теплый период года температура воздуха должна быть 20 – 22 °С, а в холодный период -22 - 24 °С, относительная влажность воздуха – 40 - 60 %, скорость воздуха – 0,2 -0,4 м/с, хорошее освещение, отопление, удобная для отдыха мебель, светлые

тона комнаты способствуют более быстрому восстановлению работоспособности [39].

Широко применяется система кондиционирования для поддержания нормальных условий труда в помещениях лаборатории (нормальной температуры, влажности и т.п.). Вентиляция в здании приточно - вытяжного типа. Для разбавления вредных паров веществ до допустимого значения ПДК используется приток воздуха. Также по требованию производства есть аварийная вентиляция, включение которой предусмотрено автоматически.

Метеоусловия зависят от физического состояния воздушной среды и характеризуются основными метеорологическими элементами: температурой, влажностью и скоростью движения воздуха, а также тепловым излучением нагретых поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов.

### **8.3 Повышенный уровень шума**

В основе шума и вибрации лежит одно физическое явление - машины, аппараты, механические колебания, создаваемые при работе машин и механизмов из-за неуравновешенности вращающихся частей, трения и соударения деталей, больших скоростей движения и пульсации, перемещаемых в транспортных магистралях жидкостей и газов, а также при их выбросе в атмосферу и т. п. Практически все технологическое оборудование является источником шума и вибрации различной интенсивности, а именно, насосы, вентиляционные установки, компрессоры, трансформаторы, электродвигатели и т. п.

Нормативный эквивалентный уровень звука установлен равным 80 дБ согласно СанПиН 2.2.4.3359-16.

Предел слухового восприятия человека составляет 140 дБ; уровень интенсивности в 150 дБ не переносим для человека; 180 дБ вызывает усталость металла. Снижение шума достигается следующими методами:



- уменьшение шума и вибрации в источнике их образований;
- изоляция источников шума и вибрации средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; архитектурно-планировочные решения, предусматривающие рациональное размещение оборудования, машин и механизмов;
- применение средств индивидуальной защиты согласно техническому регламенту о безопасности средств индивидуальной защиты [40].

#### **8.4 Повышенный уровень вибрации**

Физически вибрация характеризуется частотой, амплитудой, скоростью и ускорением. Предельно допустимые значения производственных вибраций определены в СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий».

Пороговое ощущение вибрации возникает у человека, когда ускорение вибрации достигает 1% от нормального ускорения силы тяжести, а неприятное, болезненное ощущение – при достижении ускорения 4-5% от нормального.

Основные мероприятия по борьбе с вибрацией:

1. виброизоляция – применение пружинных, резиновых и др. амортизаторов или упругих прокладок;
2. правильная организация труда и отдыха;
3. применение динамических виброгасителей;
4. жесткое присоединение агрегата к фундаменту большой массы;
5. применение средств индивидуальной защиты [41].

В качестве средств индивидуальной защиты работающих используют специальную обувь на массивной резиновой подошве. Для защиты рук служат рукавицы, перчатки, вкладыши и прокладки, которые изготавливают из упругодемпфирующих материалов.

Регламентируемые перерывы продолжительностью 20 – 30 минут, являющиеся составной частью режимов труда, устанавливаются через 1 – 2 часа после начала смены и через 2 часа после обеденного перерыва.

### **8.5 Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Одним из важнейших элементов благоприятных условий труда является рациональное освещение помещений и рабочих установок. В лаборатории применяется естественное и искусственное освещение. Нормирование естественного освещения промышленных зданий сводится к нормированию коэффициента естественного освещения. Согласно СНИП 23-05-95 для работ, выполняемых в лаборатории и относящихся к точным освещенности должен быть не менее 1,5 % [42].

Искусственное освещение нормируется в единицах освещенности – люксах (лк). Выбор освещенности производится в соответствии со СНИП 23-05-95. По санитарным нормам освещенность должна быть 300 лк, при этом используются люминесцентные лампы типа ЛБУ. Они позволяют создать искусственный свет, приближающийся к естественному, по сравнению с другими лампами экологичны и благополучны с генетической точки зрения.

В помещениях, в которых недостаточно естественного света и для освещения помещений и оборудования в темное время суток предусмотрено искусственное освещение. По функциональному назначению искусственное освещение подразделяется на рабочее, дежурное и аварийное.

Рабочее оборудование оснащено взрывозащитными светильниками типа НОБ-300.

Искусственное освещение в помещениях для эксплуатации ПЭВМ должно осуществляться системой общего равномерного освещения. В производственных и административно-общественных помещениях, в случаях преимущественной работы с документами, следует применять системы комбинированного освещения (к общему освещению дополнительно

устанавливаются светильники местного освещения, предназначенные для освещения зоны расположения документов). Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна составлять 300 - 500 лк. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк. Показатель ослепленности для источников общего искусственного освещения в производственных помещениях не должен быть больше 20. Яркость лампы общего освещения в зоне углов излучения от 50 до 90 градусов с вертикалью в продольной и поперечной плоскостях должна составлять не более 200 кд/м<sup>2</sup>, защитный угол светильников должен быть не менее 40 градусов. Светильники местного освещения должны иметь не просвечивающий отражатель с защитным углом не менее 40 градусов [43].

В лаборатории, в которой проводилось исследование, используется комбинированная система освещения, то есть общее искусственное и местное освещение.

## **8.6 Выявление опасных факторов в научно-исследовательской лаборатории (при разработке и эксплуатации научного исследования).**

### **8.6.1 Пожарная безопасность**

Пожарная опасность на переработки нефти, транспортировки и подготовки нефтепродуктов обусловлена наличием горючих легковоспламеняющихся жидкостей и газов.

Лаборатория кафедры топлива относится к невзрывоопасным по степени пожароопасности – к категориям «А» – производства, связанные с обращением с легковоспламеняющимися жидкостями, а также обработкой несгораемого материала согласно [44].

Повышенная пожарная опасность объектов нефтяной промышленности определена такими факторами, как:

- наличие нефтяных паров в воздушной среде производственных помещений и технологических площадок;

- высокая температура и давление нефтепродуктов;
- наличие электроэнергии в электрооборудовании и электроприборах.

Ответственные лица за пожарную безопасность обязаны обеспечить помещения ИЛ первичными средствами пожаротушения согласно нормам.

В качестве первичных средств пожаротушения применяются ручные огнетушители, кошма или асбестовое полотно, песок, внутренние пожарные краны.

Средства пожаротушения должны содержаться всегда в исправном и чистом состоянии, они не могут использоваться для других целей, не связанных с ликвидацией пожара. Первичные средства пожаротушения следует размещать вблизи мест наиболее вероятного их применения (на виду) с обеспечением к ним доступа. При этом целесообразно:

- огнетушители размещать не выше 1,5 м от пола;
- огнетушители устанавливать на подвесном кронштейне так, чтобы инструкции и пиктограммы были обращены наружу и хорошо видны.

Устанавливаемые огнетушители должны быть защищены от:

- возможных повреждений при аварии;
- прямых солнечных лучей;
- повышенной влажности;
- агрессивной среды.

К средствам индивидуальной защиты относятся: противогаз, респираторы, защитные накидки, маски; противопожарное полотно, диэлектрические средства защиты, аптечка.

Не допускается установка огнетушителя вблизи нагревательных приборов, где температура воздуха может превышать 50 °С. Не допускать удары по огнетушителю. По результатам проверки делается отметка в паспорте и «Журнале учета, проверки и состояния огнетушителя».

Согласно Правилам пожарной безопасности все работники и учащиеся образовательного учреждения должны допускаться к работе только после прохождения противопожарного инструктажа, а при изменении специфики

работы проходить дополнительное обучение по предупреждению и тушению возможных пожаров в порядке, установленном руководителем организации.

Для изучения правил пожарной безопасности все работники образовательных учреждений должны проходить противопожарный инструктаж: вводный, первичный и повторный.

При проведении вводного инструктажа инструктируемые должны быть ознакомлены со следующими темами:

- общие меры пожарной безопасности;
- возможные причины возникновения пожаров и меры по их предотвращению;
- практические действия в случае возникновения пожара.

Вводный инструктаж допускается проводить одновременно с инструктажем по охране труда (технике безопасности). О проведении вводного противопожарного инструктажа и проверке знаний производится запись в журнале регистрации вводного инструктажа с обязательными подписями инструктировавшего и инструктируемого.

Первичный инструктаж проводится непосредственно на рабочем месте. При этом инструктируемые должны быть ознакомлены:

- с планом эвакуации и порядком действий в случае возникновения пожара;
- с образцами всех имеющихся в образовательном учреждении первичных средств пожаротушения, оповещения людей о пожаре, а также со знаками безопасности, пожарной сигнализации и связи.

Повторный инструктаж все работники должны проходить не реже одного раза в шесть месяцев.

О проведении первичного и повторного инструктажей делается запись в журнале регистрации инструктажей по охране труда (технике безопасности).

Проведение противопожарного инструктажа в обязательном порядке должно сопровождаться практическим показом способов использования имеющихся средств пожаротушения.

### **8.6.2 Термические опасности**

Термический ожог – это ожог, который получен при контакте с жидким, твердым или газообразным источником тепла. Такими источниками тепла могут быть раскаленные тела, пар, пламя, горячие жидкости.

В лаборатории используются приборы, которые имеют термическую опасность – сушильный шкаф, электрическая плита, муфельная печь, колбонагреватели, горячие жидкости. Во избежание термических ожогов необходимо избегать прикосновений к наружным поверхностям и дверце, поскольку эти части установок могут иметь повышенную температуру. При извлечении горячих чашек, тиглей необходимо использовать специальные щипцы, рукавицы, обувь, одежду. При расплавлении щелочи и других едких веществ воспользоваться респираторами.

Во избежание поражения электрическим током не прикасаться к поврежденным и неисправным выключателям, штепсельным розеткам, вилкам.

### **8.6.3 Электробезопасность**

В соответствии с ГОСТ 12.2.007-75 «Изделия электротехнические» все действующие на производстве электрооборудования по способу защиты человека от поражения током подразделяется на 5 классов защиты: 0, 0I, I, II, III. В соответствии с этой классификацией, в качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть приведены следующие: изоляция токоведущих частей, малое напряжение в электрических цепях, защитное заземление, защитное отключение,

использование оболочек блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям [45].

Требования безопасности при эксплуатации электрооборудования регламентируются, в соответствии с которым не электротехническому персоналу, выполняющему работы, при которых может возникнуть опасность поражения электрическим током, присваивается группа I по электробезопасности.

Присвоение группы I производится путем проведения инструктажа и проверкой приобретенных навыков безопасных способов работы или оказания первой помощи при поражении электрическим током. Присвоение I группы по электробезопасности проводится с периодичностью не реже 1 раза в год.

Научно-исследовательская лаборатория относится к категории «В». Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. Во всех служебных помещениях составлен «План эвакуации людей при пожаре», который регламентирует действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывает места расположения пожарной техники.

Горючими компонентами в помещении являются: химические реагенты, строительные материалы для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, изоляция кабелей и др.

Источниками возгорания могут служить электрические схемы от ЭВМ, приборы, применяемые для технического обслуживания, устройства электропитания, кондиционирования воздуха, где в результате различных нарушений в работе элементы перегреваются, могут возникнуть электрические искры, способные вызвать загорания горючих материалов.

Важную роль в обеспечении безопасности персонала имеют защитные средства и предохранительные приспособления, к которым относятся: шланги изолирующие; клешни изолирующие и электроизмерительные; указатели напряжения; изолирующие накладки, колпаки и клещи; слесарно-

монтажный инструмент с изолированными рукоятками; временные ограждения; предупредительные плакаты и знаки безопасности; диэлектрические перчатки, боты, галоши, каски, очки в соответствии с техническим регламентом № 1213 [41].

#### **8.6.4 Требования к обеспечению взрывобезопасности технических процессов**

Согласно требованиям ПБ 09-540-03 производится оценка энергетического уровня и определена категория взрывоопасности технологических блоков установки. В соответствии с требованиями Правил в технологических блоках установки предусмотрены отключающие устройства, средства контроля, управления и противоаварийной защиты с целью обеспечения минимального уровня взрывоопасности процесса.

Для оценки взрывоопасности технологического процесса все технологическое оборудование и коммуникации (аппаратурное оформление) установки условно разделено на блоки взрывоопасности (включая промпарк). Отдельный блок взрывоопасности характеризуется возможностью достаточно быстро отсечь его от остальной части установки запорной (дистанционного или ручного управления) и регулирующей арматурой на коммуникациях между блоками. При этом следует учесть, что регулирующая арматура (клапаны КИПиА) не являются идеальным запорным устройством. Поэтому отсечение регулирующей арматуры можно выполнить только первоначально для быстроты операций, затем отсечение продолжают запорной арматурой (задвижками, вентилями) на соответствующих позициях.

Во взрывоопасных зонах в электроустановках с напряжением до 1000 В применяется заземленная или изолированная нейтраль. В электроустановках напряжением до 1000 В с изолированной нейтралью периодически в процессе эксплуатации, но не реже одного раза в месяц, проверяется звуковая сигнализация устройства постоянного контроля, изоляции и



целостность пробивного предохранителя.

Для предупреждения возможности накопления разрядов статического электричества предусмотрено заземление оборудования, трубопроводов. Все электрооборудование, пусковая аппаратура, оборудование, трубопроводы, а так же все металлические части, нормально не находящиеся под напряжением, но могущие под таковым оказаться вследствие нарушения изоляции, заземлены присоединением к контуру.

Здания и сооружения подлежат молниезащите в соответствии с СО 153- 34.21.122-2003 для зданий и сооружений, отнесенных к 1 категории молниезащиты. В лаборатории предусмотрена защита зданий, оборудования путем присоединения корпусов установок, и приборов к заземляющему устройству и установкой молниеприемников [46].

## **8.7 Экологическая безопасность**

К отходам производства на установке относятся: отработанные катализаторы - алюмокобальтмолибденовый, ГО-70, ГКД-205, отработанная щелочь.

Потери катализаторов при выжиге и выгрузке составляют 10-15 %. Организованных выбросов газов в атмосферу на установке нет. Имеются аварийные сбросы газов на факел.

Таблица 8.2-Твердые и жидкие отходы

Наименование отходов	Место складирован ия, транспорт	Периодичнос ть образования	Условие (метод) и место захоронения, обезврежива ния, утилизации	Количество (кг/сут, т/год)
1	2	3	4	5

отработанный катализатор алюмокобальтмолибденовый и ГО-70 -при работе на дизельном топливе	в бочки	1раз в 5 лет	на спец. предприятие	26,5-28т (в одну перегрузку)
- при работе на реактивном топливе	в бочки	1раз в 2года	на спец. предприятие	26,5-28т (в одну перегрузку)
- при работе на дизельном топливе	в бочки	1раз в 4,5 года	на спец. предприятие	28т на одну перегрузку
- при работе на реактивном топливе	в бочки	1раз в 2 года	на спец. предприятие	26,5-28т (в одну перегрузку)

Таблица 8.3-Сточные воды [47]

Наименован ие стока	Количество образования сточных вод, м <sup>3</sup> /час	Периодичн ость выбросов	Куда сбрасывается	Установленная норма содержания загрязнении в стоках, (мг/л)
Промстоки				
I системы	25	постоянно	в канализацию	400
II системы	19	постоянно	в канализацию	400

Таблица 8.4-Выбросы в атмосферу [48]

Наименование сброса	Условия ликвидации, обезвреживания	Периодичность выбросов	Установленная норма выброса вредных веществ в атмосферу, г/сек	Количество выбросов, м <sup>3</sup> /сек
1	2	3	4	5
Компрессорная циркуляционная газа: В-1: -углеводороды С1-С10			0,372	
- сероводород			0,011	
В-2: -углеводороды С1-С10			0,42	
- сероводород			0,007	
Помещение коллекторов В-3: -углеводороды С1-С10			0,2	
- сероводород			0,006	
В-4: -углеводороды С1-С10			0,192	
- сероводород			0,006	
Горячая насосная В-7 -углеводороды С1-С10			0,339	

углеводороды C1-C10			0,733	
Помещение емкостей				
В-9:-углеводороды C1-C10			0,25	
- сероводород			0,006	
Газоотводная труба А-3:				
- углерода оксид			3,174	
- серы диоксид			0,848	
Дымовая труба:				
П-1				
- серы диоксид			2,228	
- углерода оксид			0,588	
- азота оксид			1,175	
- азота диоксид			0,065	
- метан			0,136	
-пыль неорганическая			0,0004	
-ванадия пятиокись			0,002	
Дымовая труба:				
П-2				
- серы диоксид			2,228	
- углерода оксид			0,588	
- азота оксид			1,175	
- азота диоксид			0,065	
- метан			0,136	
-пыль неорганическая			0,0004	
-ванадия пятиокись			0,002	

Дымовая труба:П-3,4				
- серы диоксид			1,001	
- углерода оксид			0,588	
- азота оксид			1,175	
- азота диоксид			0,065	
- метан			0,136	
-пыль неорганическая			0,0004	
-ванадия пятиокись			0,002	
Дымовая труба:				
П-2				
- серы диоксид			2,228	
- углерода оксид			0,588	
- азота оксид			1,175	
- азота диоксид			0,065	
- метан			0,136	
-пыль неорганическая			0,0004	
-ванадия пятиокись			0,002	
Дымовая труба:П-3,4				
- серы диоксид			1,001	

## 8.8 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В любой лаборатории всегда существует вероятность возникновения аварийной ситуации. Для ликвидации аварии разрабатываются планы, в которых предусматриваются мероприятия, направленные на спасение людей, ликвидации аварий.

Оперативная часть плана ликвидации возможных аварий предусматривает способы оповещения об аварии (сигнализация), пути выхода людей из опасных зон, включений аварийной вытяжной вентиляции. К сигнализации безопасности относятся световые, звуковые и цветовые сигналы, знаковая сигнализация и различные указатели.

При возникновении пожара обслуживающему персоналу необходимо:

- производство остановить, на щите нажав кнопку “стоп”, что приведет к автоматической отработке программы “стоп”;
- локализовать очаг возгорания, соблюдая все необходимые меры безопасности, сообщить начальнику смены, позвонить по телефону 01;
- тушение электрооборудование и электропроводки осуществляется только после их обесточивания, либо использовать углекислотный огнетушитель.

В аварийных ситуациях, когда атмосфера лаборатории внезапно оказывается зараженной ядовитыми парами или газами, оставаться в помещении для ликвидации последствий аварии только в противогазе, при отключенных нагревательных приборах.

После деактивации помещение необходимо проветрить. При возникновении пожара необходимо отключить электронагревательные приборы, вентиляцию, убрать огнеопасные вещества в безопасное место, одновременно, по возможности ликвидировать очаг. Все работники лаборатории должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: противогазы, респираторы, маски, изолирующая защитная одежда, аптечка, перчатки, в соответствии с техническим регламентом № 1213 [41]. При необходимости персонал эвакуируется в безопасное место [49].

## **8.9 Правовые вопросы обеспечения безопасности**

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в

целях сохранения человеческого капитала, что неразрывно связано с решением задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности. При этом крайне необходимо совершенствование нормативной правовой базы в целях повышения эффективности систем оценки условий труда работающих, выявления и управления профессиональными рисками.

Для обеспечения соблюдения требований охраны труда на предприятии существуют контролирующие органы власти, в качестве которых выступают Правительство РФ и уполномоченные исполнительные органы на местах, а также Федеральная служба по труду и Государственные инспекции труда.

Разработка комплекса мер, направленных на модернизацию производства в целях улучшения условий труда позволит в значительной мере улучшить условия труда работающих. При разработке данных мер, крайне важно учитывать не только отечественные разработки и результаты, но и международный опыт, что позволит осуществить совершенствование нормативной правовой базы Российской Федерации в соответствии с международными нормами.

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

Работники химической лаборатории предприятия в течение всего рабочего дня проводят испытания с использованием вредных веществ, которые влияют на здоровье работников, поэтому при работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие требования к технике безопасности [50]:

1. При работе с химическими веществами и реактивами в лаборатории должны находиться не менее двух сотрудников.

2. Приступая к работе, сотрудники должны проверить и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных предметов.

3. Перед выполнением работы проверяется исправность оборудования, выключателей, наличие заземления и пр.

4. Работа с едкими и токсичными веществами, а также с органическими растворителями осуществляется только в вытяжных шкафах.

5. Запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели использовать резиновую грушу или другие устройства.

6. При определении запаха химических веществ, следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

7. Работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также проводят в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук.

8. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа.

9. При работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала, и после завершения работ.

10. Смешивание или разведение химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде.

11. При упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выброс жидкости.

12. Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость.

13. Ни в коем случае нельзя допускать нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщающихся с атмосферой.



14. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.

15. Нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено.

16. При нагревании жидкости в пробирке нужно ее держать отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников.

Коллективный защитный характер носят работа под вытяжным шкафом, герметизация, вентиляция производственных помещений, отделка помещений особыми материалами, систематическая уборка помещений, медосмотры, профпитание.

Также применяют средства индивидуальной защиты: халат, перчатки, маски, очки, специальная обувь, респираторы, изолирующие противогазы.

## Заключение

Окисление дизельной фракции при помощи смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты с последующей адсорбционной очисткой позволяет в достаточной мере удалять содержащиеся во фракции сернистые соединения. Показано, что степень конверсии серы за 8 часов составляет 92% масс.

В данной работе было установлено, что в ходе окислительного обессеривания протекают реакции деазотирования. Наибольшая степень конверсии азота для образца №1, она составляет 30,4 %масс.

Оптимальное время проведения процесса окислительного обессеривания дизельных фракций составляет 4 часа.

Окисление фракции смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты приводит к преимущественному окислению сернистых соединений и ароматических углеводородов, при этом степень удаления производных бензотиофена и дибензотиофена падает с ростом степени их замещенности.

Значения рассчитанных констант скоростей подтвердили, что механизм реакции окисления групп серосодержащих соединений - гетеролитическое электрофильное присоединение.

Показаны отличия в реакционной способности серосодержащих соединений в зависимости от степени их замещенности.

Максимальная степень обессеривания за 4 часа наблюдается для исходного образца №1 и составляет 85,6%. По мере снижения содержания серы в исходном образце снижается степень его обессеривания.

При проведении процесса окислительного обессеривания, процесса гидроочистки и при совмещении этих процессов в течение 4 часов количество насыщенных углеводородов в среднем возрастает на 3-5 % масс., а общее содержание ароматических углеводородов снижается.

Экспериментально выяснено, что конверсия серы при совмещении процесса гидроочистки с окислительным обессериванием гораздо выше, чем при проведении гидроочистки и окислительного обессеривания по отдельности, что подтверждает эффективность совмещения процессов.

Предложена технологическая схема блока окислительного обессеривания.

## Список публикаций

1. Баклашкина К.А., Изменение структурно-группового состава дизельной фракции в процессе гидроочистки // Материалы XVII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 17-20 мая 2016 г.

2. Changing the composition of the group hydrocarbons of diesel fractions in the process of hydrotreating [Electronic resource] / N. I. Krivtsova, Baklashkina, K., Sabiev, Sh., Krivtsov, E., Syskina, A. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. — 2016. — Vol. 43: Problems of Geology and Subsurface Development. — [012061, 5 p.].

3. Баклашкина К.А., Исследование распределения сернистых соединений по фракциям дизельного топлива // Материалы XXI Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 3-7 апреля 2017 г.

4. Баклашкина К.А., Изменение состава дизельных фракций в процессе гидроочистки // Материалы XXVII Менделеевская конференция молодых ученых, Уфа, 23-28 апреля 2017 г.

5. Баклашкина К.А., Исследование изменения содержания ароматических углеводородов в дизельной фракции в процессе гидроочистки // Материалы XVIII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 29 мая-1 июня 2017 г.

6. Баклашкина К.А., Удаление серосодержащих соединений из дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания // Материалы XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2-7 апреля 2018 г.

7. Баклашкина К.А., Исследование группового углеводородного состава дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания // Материалы XIX Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 21-24 мая 2018 г.

8. Баклашкина К.А., Исследование изменения группового состава гетероатомных серосодержащих соединений дизельной фракции в процессе гидроочистки в сочетании с процессом окислительного обессеривания // Материалы XXVIII Менделеевская конференция молодых ученых, Новосибирск, 13-18 мая 2018 г.

9. Баклашкина К.А., Исследование зависимости изменения содержания ароматических и гетероатомных групп соединений в дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания// Материалы IV Всероссийская молодежная конференция "Достижения молодых ученых: химические науки", Уфа, 16-19 мая 2018 г.

## Список литературы

1. Новые рекорды российской нефтяной отрасли будут достигнуты вне зависимости от итогов переговоров о заморозке. Обзор//АКРА: независимое информационное агентство.2017. 17 мая URL: [///C:/Users/Acer/Downloads/20170517\\_FCRVT.pdf](///C:/Users/Acer/Downloads/20170517_FCRVT.pdf)
2. Дизель 2015. Обзор// CREON Energy.2015. URL: <http://www.creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=115045>
3. Дизель 2016. Итоги конференции. Обзор// CREON Energy.2016. URL: <https://mplast.by/novosti/2016-04-15-benzin-i-dizel-v-rossii-sostoyanie-i-perspektivy-ryinka-v-2016-godu/>
4. Xiaoliang M., Anning Z., Chunshan S. Anovel method foroxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels base don catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption, CatalysisToday ,2007, v. 123, p. 276–284
5. Yuesong Shen , PeiwenLi, XinhaiXu, Hong Liu.Selective adsorption for removing sulfur: apotentialultra-deep desulfurization approachofjet fuels., RSCAdv., 2012, 2, 1700-1711
6. Rashad Javadli.Desulfurization of heavy oil, ApplPetrochemRes, 2012, № 1, с. 3—19.
7. RitterS.K. Cleaner future for fossil fuels // Chemical and Engineering News. – 2002. – V. 80. – № 40. – P. 32–35.
8. Антонова Т.В., СивириловП.П., КамьяновВ.Ф. Очистка нефтяных дистиллятов с использованием реакций озона // Матер.III Междунар. конф. по химии нефти. – Томск, 1997. – Т. 2. –С. 193–195.
9. Shujiro Otsuki, TakeshiNonaka, NorikoTakashima. Oxidatived e sulfurization of Light Gas Oil and Vacuum GasOil by oxidation and solvent extraction // Energy&Fuels. – 2000. – V. 14. – № 6. –P. 1232–1239.

10. GuoxianYu, ShangxiangLu, HuiChen, ZhongnanZhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // *Energy&Fuels*. – 2005. – V. 19. – № 6. – P. 447–452.
11. OmidEtemadi, TehFuYen. Selective Adsorption in Ultrasound\_Assisted Oxidative Desulfurization Processfor Fuel Cell Reformer Applications // *Energy&Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 4. –P. 2250–2257.
12. NgoYeungChan, Ting\_Yang Lin, Teh Fu Yen. Superoxides: Alternative Oxidants for the Oxidative Desulfurization Process // *Energy&Fuels*. – 2008. – V. 22. – № 5. – P. 3326–3328.
13. FaTang Li, Ying Liu, Zhi\_min Sun. Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with  $x\text{Et}_3\text{NHCl}\cdot\text{FeCl}$  Ionic Liquids // *Energy&Fuels*. –2010. – V. 24. – № 8. – P. 4285–4289.
14. Ашумова Г.Г., Левченко Е.С., Журба А.С. (ред.) Нефти СССР. Том III. Нефти Кавказа и западных районов Европейской части СССР. Справочник. М.: Издательство "Химия", 1972.
15. Нефедов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // *Катализ в промышленности*. 2003. №2. С. 20 - 21.
16. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 215 с.
17. YamomotoM. Fractionation of aza are nesduring oil migration // *Org. Geochem*. – 1992. – V. 19. – № 4–6. – P. 389–402.
18. CleggH., WilkesH., OldenburgT., SantamariaD., HorsfieldB. In fluence of maturityon carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and sour cerocks from the Sondade Campeche, Gulf of Mexico // *Org. Geochem*. – 1998. – V. 29. – № 1–3. – P. 183–194.
19. CleggH., WilkesH., HorsfieldB. Carbazoledistributionincarbonateandclasticsourcerocks // *Geochim. etCosmochim. Acta*. –1997. – V. 61. – №24. – P. 5335–5345.

20. Li M., Yao H., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yield and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada // *Org. Geochem.* – 1997. – V. 26. – № 11–12. – P. 731–744.
21. Bennet B., Chen M., Brincat D., Gelin F.J.P., Larter S.R. Fractionation of benzocarbazoles between source rocks and petroleum // *Org. Geochem.* – 2002. – V. 33. – № 5. – P. 545–559.
22. Рудин М.Г., Драбкин А.Е. Краткий справочник по нефтепереработке. – Л.: Химия, 1980. – 328 с.
23. Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А. *Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие* – СПб: Недра, 2009. – 828 с.
24. Jae Hyung Kim, Xiaoliann Ma. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyl dibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and Nickel phosphide catalysts // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19. – pp. 353–364
25. Леффлер У. Л., Переработка нефти : пер. с англ. — М : Олимп-Бизнес, 2009. – 224 с.
26. Солодова Н. Л. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие Казанский государственный технологический университет (КГТУ). – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. — 104 с.
27. Meille V., Shulz E., Lemaire M., Vrinat M. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study // *Appl. Catal. A: General*, 1999, v. 187, № 2, p. 179—186.
28. Shulz H., Bohringer W., Waller P., Ousmanov F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics // *Catal. Today*, 1999, v. 49, № 1-3, p. 87—97.
29. А. В. Анисимов, А. В. Тараканова. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // *Российский Химический Журнал*. Том LII.-2008.- № 4.



30. XVII Congress mondial de pétrole // *Petroleum Techn.* – 2002. – № 440. – С.76-89.
31. Guoxian Yu, Shangxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19. – pp. 447-452.
32. Organic chemistry IUPAC Blue Book. Rules C-5: Compounds Containing Bivalent Sulfur.
33. Ахметов С. А., Ишмияров М. Х. , Кауфман А. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие - СПб: Недра, 2009. — 828 с.
34. ГН 2.2.5. 1313-03. Федеральный закон Российской Федерации «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения №52-93» от 30 марта 1999 г. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
35. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N1). – М.:Стандартинформ, 2008.– 50 с.
36. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2). – М.: Стандартинформ, 2007. – 7 с. 118
37. Классификация источников выбросов вредных веществ и характеристика основных загрязнителей атмосферы: [Электронный ресурс]. М., 2006-2017. URL: <http://bibl.tikva.ru/base/B1247/B1247Part26-199.php>
38. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем.- М:Химия,2002.-608 с.
39. Кузьмина Р.И., Кожихина А.В., Иванова Ю.В., Ливенцев П.В.. Охрана окружающей среды в нефтепереработке. -Издательство Саранского университета, 2007.- 128 с.

40. СанПиН 2.2.4.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.

41. Технический регламент о безопасности средств индивидуальной защиты от 24 декабря 2009г. № 1213 (с изменениями от 20 декабря 2010 года).

42. СП 52.13330.2011. Свод правил «Естественное и искусственное освещение».

43. СанПиН 2.2.2/2.4.2730-10 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».

44. Пожарная безопасность. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности N 123-ФЗ.

45. ГОСТ 12.2.007.0-75. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2,3,4). – М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.

46. СО 153-34.21.122-2003 «Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций».

47. ГОСТ 17.1.3.05—82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 5 с.

48. ГОСТ 17.2.3.02-2014. Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями. – М.: Стандартинформ, 2014. – 26 с.

49. ГОСТ Р 22.0.02 – 94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях (с Изменением N 1). – М.: Издательство .

50. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1,2). – М.: Стандартинформ, 2007. – 7 с. стандартов, 2000. – 16 с.